

# 1. Réactions acide-base

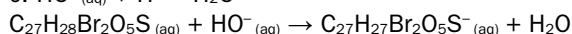
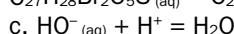
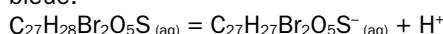
## Activités

p. 36 et 37

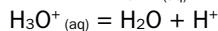
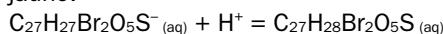
### ① Réactions acide-base

1. a. Le contenu du premier tube change de couleur, alors que le deuxième ne change pas d'aspect. Par conséquent, c'est dans le tube **a** qu'une transformation a lieu : les réactifs sont le BBT sous sa forme jaune et les ions hydroxyde. (Les ions sodium présents dans les deux tubes sont des ions spectateurs puisqu'il n'y a pas de réaction dans le deuxième tube.) Il se forme du BBT sous sa forme bleue.

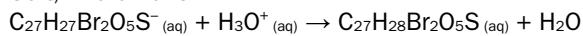
b. La forme jaune du BBT se transforme en forme bleue.



2. Le contenu du premier tube change de couleur alors que le deuxième ne change pas d'aspect. Par conséquent, les réactifs sont le BBT sous sa forme bleue et les ions oxonium. (Les ions chlorure présents dans les deux tubes sont des ions spectateurs puisqu'il n'y a pas de réaction dans le deuxième tube.) Il se forme du BBT sous sa forme jaune.



Soit, finalement :

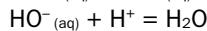
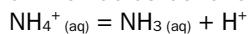


Par analogie avec ce qui précède,  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  est un acide.

3. a. Dans un tube à essais, placer 2 mL de solution de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) à 1 mol·L<sup>-1</sup> et quelques gouttes de solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) à 1 mol·L<sup>-1</sup>. Boucher, homogénéiser, puis ajouter quelques gouttes de solution de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) à 0,1 mol·L<sup>-1</sup>. Boucher, homogénéiser, observer.

Le contenu du tube devient bleu foncé. Or, d'après le doc. 2, cela montre la présence d'ammoniac.

b. Les ions ammonium se sont donc transformés en ammoniac et les ions hydroxyde en eau :

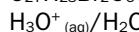
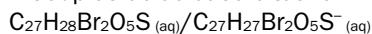


Soit, finalement :  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NH}_3_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$

Par analogie avec ce qui précède,  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$  est l'acide qui réagit.

### Bilan

- Un acide est une espèce susceptible de libérer un ion hydrogène  $\text{H}^+$ . Une base est une espèce susceptible de capturer un ion hydrogène  $\text{H}^+$ .
- Les deux formes du BBT forment un couple acide-base car elles sont conjuguées, c'est-à-dire liées l'une à l'autre par la même demi-équation acido-basique.
- Couples acide-base cités ici :

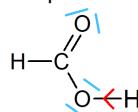


- Ces réactions ont mis en jeu un transfert d'ion hydrogène : c'est ce qui caractérise une réaction acide-base. Ce transfert a lieu de l'acide d'un couple vers la base d'un autre.

### ② Structure des acides et des bases

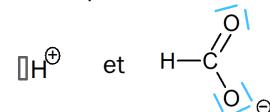
1.  $\text{H}^+$  Cet ion présente une lacune électronique donc il est susceptible d'accepter un doublet d'électrons.

2. a.



b. L'oxygène, étant plus électronégatif que l'hydrogène (avec une différence d'électronégativité supérieure à 0,4), attire davantage les électrons de la liaison à lui.

c. Étant plus électronégatif que l'hydrogène, l'oxygène emporterait les électrons de la liaison si elle venait à se rompre. On obtiendrait alors :

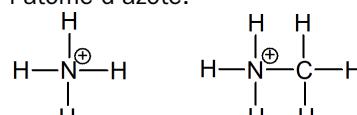


3. a.



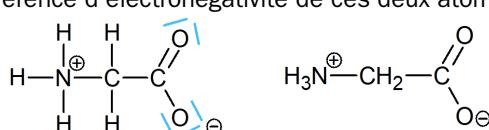
C'est l'atome d'azote qui porte un doublet non liant.

b. L'atome qui s'associe à l'ion hydrogène doit posséder un doublet non liant venant combler la lacune électronique de l'ion hydrogène. Il s'agit ici de l'atome d'azote.

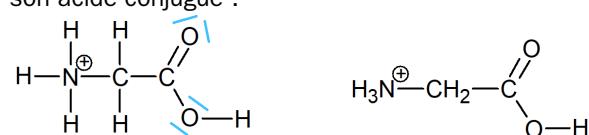


Ces ions possèdent des liaisons N-H polarisées du fait de la différence d'électronégativité de ces deux atomes.

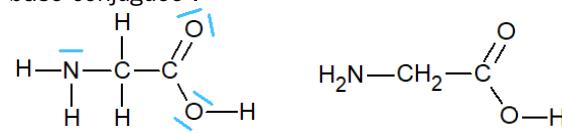
4. a.



b. Ce zwitterion capte un ion hydrogène pour former son acide conjugué :

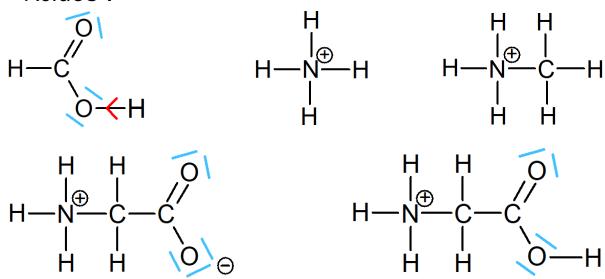


Ce zwitterion cède un ion hydrogène pour former sa base conjuguée :

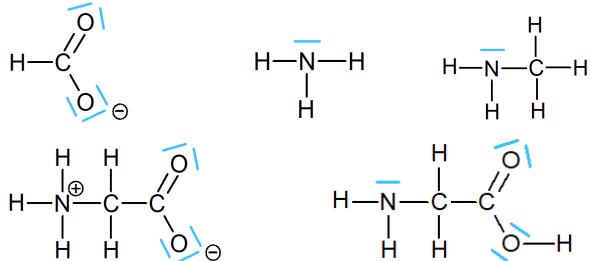


Bilan

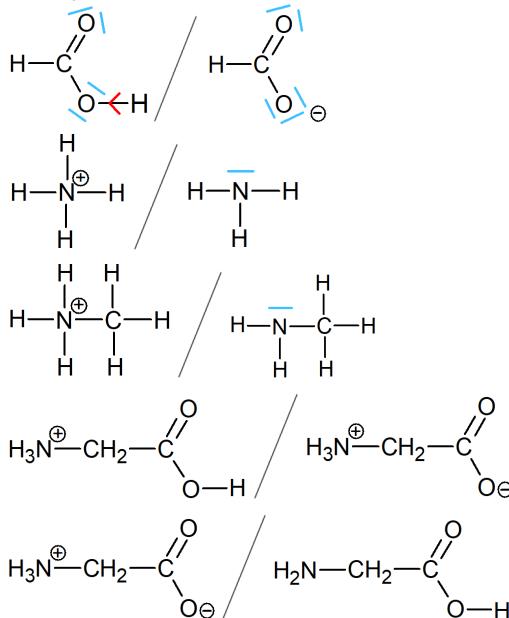
- Acides :



- Bases :



- Couples :



- Tous les acides possèdent une liaison polarisée avec un atome d'hydrogène lié à un atome plus électronegatif susceptible de casser en libérant un ion hydrogène.
- Toutes les bases possèdent un doublet non liant susceptible d'interagir avec la lacune électronique d'un ion hydrogène.

## Exercices

Exercices 1 à 24 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

Exercices 25 et 26 corrigés dans le manuel de l'élève.

**27** a. Un acide de Brönsted est susceptible de libérer un ion hydrogène.

Acide de Brönsted	Base conjuguée
$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$ car $\text{HNO}_2 = \text{NO}_2^- + \text{H}^+$
$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$ car $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$ car $\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$ car $\text{HPO}_4^{2-} = \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HO}^-$ car $\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}^+$
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$ car $\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$

b. Une base de Brönsted est susceptible de capturer un ion hydrogène.

Base de Brönsted	Acide conjugué
$\text{NO}_3^-$	$\text{HNO}_3$ car $\text{NO}_3^- + \text{H}^+ = \text{HNO}_3$
$\text{HSO}_4^-$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ car $\text{HSO}_4^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ car $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{PO}_4^-$
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+$ car $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$
$\text{HO}^-$	$\text{H}_2\text{O}$ car $\text{HO}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$

c. Une espèce amphotère est une espèce pouvant se comporter comme un acide ou comme une base. C'est le cas de  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

**28** Un acide de Brönsted est susceptible de libérer un ion hydrogène. Or on peut écrire :  $\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$  donc la forme acide est  $\text{HSO}_4^-$ , tandis que la forme basique est  $\text{SO}_4^{2-}$  : le couple est  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ .

**29** a. L'acide caprique a pour formule semi-développée  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ .

b. Un acide de Brönsted est susceptible de libérer un ion hydrogène. C'est bien le cas de l'acide caprique :  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH} = \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COO}^- + \text{H}^+$

c. Cet acide appartient donc au couple :  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}/\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COO}^-$ .

**30**  $\text{CH}_3-\text{NH}_3^+/\text{CH}_3-\text{NH}_2$        $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$   
 $\text{CH}_3-\text{COOH}/\text{CH}_3-\text{COO}^-$        $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$   
 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$        $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$

**31** a. L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  et l'ion amidure  $\text{NH}_2^-$  ne forment pas un couple acide-base car  $\text{NH}_4^+$  est l'acide conjugué de  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_2^-$  est la base conjuguée de  $\text{NH}_3$ .

b. L'ion lactate, base conjuguée de l'acide lactique  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , a pour formule brute  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$  car en captant un ion hydrogène, il donne de l'acide lactique.

c. L'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  est bien l'acide conjugué de l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  car en cédant un ion hydrogène, il donne l'ion hypochlorite.

d. L'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$  appartient au couple  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  car on indique d'abord la formule de la forme acide.

e. Ce sont les couples  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  qui interviennent.

f.  $\text{HPO}_4^{2-}$  est une base de Brönsted qui capte un ion hydrogène cédé par l'acide  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Ce faisant, ils forment leurs espèces conjuguées donc les couples mis en jeu sont bien ceux indiqués.

**32** 1. a.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

b.  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

c.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

d.  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CHO}_2^-$

e.  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{CHO}_2^-$

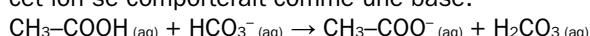
2. Une espèce est amphotère si elle se comporte comme un acide et comme une base de Brönsted. C'est le cas de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HCO}_3^-$  ci-dessus.

**33** a.  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  et  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

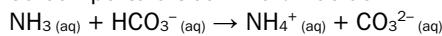
car  $\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$  et  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$

b. Une espèce amphotère est susceptible de se comporter comme un acide ou comme une base de Brönsted. Il est donc capable de céder et d'accepter un ion hydrogène. C'est le cas pour cet ion d'après ce qui précède.

c. L'acide éthanoïque étant un acide de Brönsted, cet ion se comporterait comme une base.

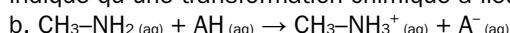


d. L'ammoniac étant une base de Brönsted, cet ion se comporterait comme un acide.

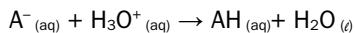
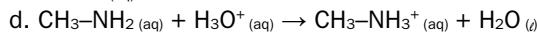
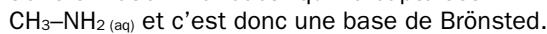


Exercice 34 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

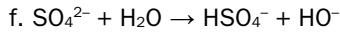
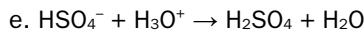
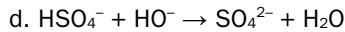
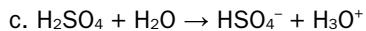
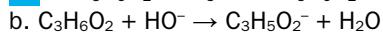
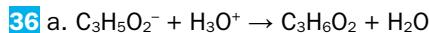
**35** a. Le changement de couleur de la solution indique qu'une transformation chimique a lieu.



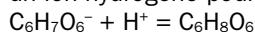
c. Un ion hydrogène a été transféré au cours de cette transformation. Le réactif qui l'a capté est



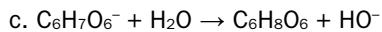
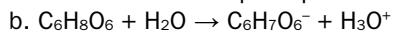
La forme rose  $\text{A}^-_{(\text{aq})}$  est donc consommée, si bien que la couleur rose disparaît si  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  est en excès.



**37** a. La base conjuguée de l'acide ascorbique capte un ion hydrogène pour le former :

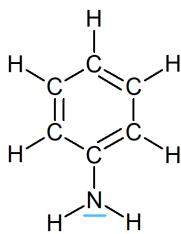


donc l'acide ascorbique a pour formule brute  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ .

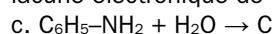
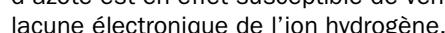


Exercice 38 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

**39** a.



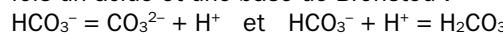
b. Une base de Brönsted est susceptible de capturer un ion hydrogène. Le doublet non liant de l'atome d'azote est en effet susceptible de venir combler la lacune électronique de l'ion hydrogène.



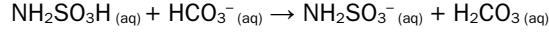
**40** a. L'ion hydrogène a été échangé ici en étant cédé par  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  et capté par  $\text{CO}_3^{2-}$ . On a donc affaire à une réaction acido-basique.

b.  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  cède un ion hydrogène donc il s'agit d'un acide de Brönsted, tandis que  $\text{CO}_3^{2-}$  capte cet ion, donc c'est une base de Brönsted. Ils appartiennent aux couples  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2\text{SO}_3^-$  et  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ .

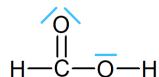
c.  $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$  a un caractère amphotère car c'est à la fois un acide et une base de Brönsted :



d. Lors de l'utilisation de ce détartrant, on peut parfois observer un dégagement de dioxyde de carbone. En présence d'un excès de détartrant,  $\text{HCO}_3^-$  peut à son tour réagir avec  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  pour former  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , c'est-à-dire du dioxyde de carbone dissous.



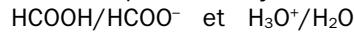
**41** a.



b. L'acide formique est un acide selon la théorie de Brönsted car il est susceptible de libérer un ion hydrogène :  $\text{HCOOH} = \text{HCOO}^- + \text{H}^+$

La liaison qui se rompt et qui peut être associée à ce caractère acide est la liaison polarisée O-H : O est plus électronégatif que H et peut donc emporter les électrons avec lui lors de la rupture, libérant ainsi  $\text{H}^+$ .

c. Les couples mis en jeu sont :



donc l'équation de la réaction chimique à l'origine des brûlures est :  $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

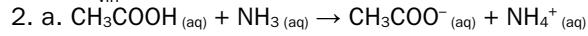
Exercice 42 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

**43** 1. a. L'acide éthanoïque appartient au couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

b. Le volume de vinaigre est  $V_{\text{vin}} = \frac{m_{\text{vin}}}{\rho_{\text{vin}}} = 100 \text{ mL}$ .

c. La concentration en acide éthanoïque est :

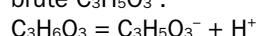
$$c = \frac{\frac{m}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}}{V_{\text{vin}}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



b. On introduit une quantité de matière d'acide éthanoïque  $n = cV = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

Or, ici, les nombres stœchiométriques sont égaux si bien que le réactif limitant est celui qui est introduit en plus petite quantité donc il s'agit de l'acide éthanoïque ( $n < n'$ ).

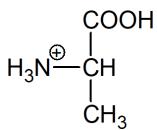
**44** a. L'acide lactique forme l'ion lactate en cédant un ion hydrogène donc l'ion lactate a pour formule brute  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ .



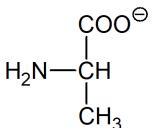
b. Le lactate de potassium a pour formule  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{K}_{(\text{s})}$ .

c. On veut une quantité de matière d'acide lactique  $n = \frac{m_a}{M_{C_3H_6O_3}}$  et une quantité de matière identique de lactate de potassium, donc une masse de lactate de potassium :  $m_b = nM_{C_3H_5O_3K} = m_a \frac{M_{C_3H_5O_3K}}{M_{C_3H_6O_3}} = 6,9 \text{ g}$

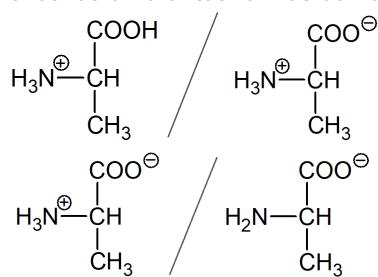
**45** a. Le zwitterion forme son acide conjugué en captant un ion hydrogène.



b. Le zwitterion forme sa base conjuguée en cédant un ion hydrogène.

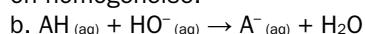


c. Les couples acide-base qui peuvent être formés avec les différentes formes de lalanine sont :



d. Le zwitterion est à la fois un acide et une base de Brönsted, c'est une espèce amphotère.

**46** a. On veut 100 mL d'une solution diluée dix fois, donc il faut en prélever 10 mL. On verse dans un bêcher de la solution commerciale. On prélève 10,0 mL de cette solution à l'aide d'une pipette jaugée de 10 mL, puis on les verse dans une fiole jaugée de 100 mL. On ajoute de l'eau distillée jusqu'aux trois quarts de la fiole. On bouche et on homogénéise. Enfin, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, en s'aidant éventuellement d'une pipette simple. On bouche et on homogénéise.



c. Les nombres stœchiométriques pour les deux réactifs sont égaux donc les quantités de matière apportées des réactifs doivent être égales pour être introduites dans les proportions stœchiométriques.

d. La quantité de matière d'ions hydroxyde apportée est  $n = c_b V_b$ .

La quantité de matière d'acide salicylique initialement présente est identique, donc sa concentration est :

$$c_a = \frac{n}{V_a} = \frac{c_b V_b}{V_a} = 5,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solution commerciale a donc la concentration  $c = 10c_a = 0,59 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

e. Dans un volume  $V_0$  de solution commerciale, on a donc une masse  $m_a = cV_0 M$  d'acide salicylique, alors que la masse de solution est  $m = pV_0$ . Par conséquent, le pourcentage massique d'acide salicylique de la

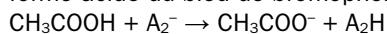
$$\text{solution commerciale est : } \frac{m_a}{m} = \frac{cM}{p} = 2,0 \% < 3 \%$$

donc la solution est commercialisable.

**47** 1.  $\text{A}_1\text{H} = \text{A}_1^- + \text{H}^+$

Il appartient au couple  $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ .

2. a. Le changement de couleur du bleu de bromophénol lors de la fabrication de l'éluant montre qu'une transformation chimique a eu lieu, formant la forme acide du bleu de bromophénol.



b. Lors du séchage de la plaque de chromatographie, l'acide éthanoïque s'évapore et la forme basique bleue du bleu de bromophénol peut se reformer. Les taches restent jaunes car elles contiennent des acides qui ont réagi avec la forme basique du bleu de bromophénol pour former  $\text{A}_2\text{H}$ , jaune.

c. Le dépôt de vesou donne plusieurs taches, ce qui montre que le vesou est un mélange. Par ailleurs, il donne une tache à la même hauteur que celle de l'acide glycolique. Il contient donc de l'acide glycolique.

3. Il faut mesurer précisément la masse d'un volume connu de cette solution.

Placer une fiole jaugée de 1,000 L sur la balance, faire la tare.

Introduire la solution dans la fiole jusqu'au trait de jauge, ainsi  $V_0 = 1,000 \text{ L} = 1000 \text{ mL}$ .

Mesurer la masse  $m_0$  de la solution.

$$\text{Calculer la masse volumique } \rho = \frac{m_0}{V_0}.$$

4. La masse d'acide glycolique vaut  $0,001m$  et s'écrit  $\rho V$ , donc  $m = \frac{\rho V}{0,001} = 1 \text{ kg}$  (avec le nombre de chiffres significatifs imposé par la teneur en masse).

**48** 1. Un acide de Brönsted est susceptible de céder un ion hydrogène.

C'est bien le cas pour  $\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}$  :



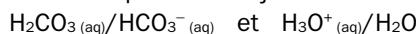
Sa base conjuguée est donc  $\text{HCO}_3^- \text{ (aq)}$ .

$\text{HCO}_3^- \text{ (aq)}$  présente un caractère amphotère car c'est à la fois une base de Brönsted, d'après ce qui précède, et un acide :  $\text{HCO}_3^- \text{ (aq)} = \text{CO}_3^{2-} \text{ (aq)} + \text{H}^+$

2. a. La réaction entre le dioxyde de carbone et l'eau est une réaction acide-base car :

- elle provoque une variation de pH du système ;
- elle fait intervenir un transfert d'ion hydrogène entre  $\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}$  qui le cède et  $\text{H}_2\text{O}$  qui le capte.

b. Les couples mis en jeu dans cette réaction sont :



		$\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HCO}_3^- \text{ (aq)}$	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}$	...de $\text{H}_2\text{O}$	...de $\text{HCO}_3^- \text{ (aq)}$	...de $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$
0	...apportée à l'état initial	$cV$	solvant	0	0
$x$	...en cours de réaction	$cV - x$	solvant	$x$	$x$
$x_f$	...présente à l'état final	$cV - x_f$	solvant	$x_f$	$x_f$

Si la réaction était totale, la quantité de matière finale de  $\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}$  serait nulle et l'avancement maximal  $x_{\max}$  serait tel que  $x_{\max} = cV$ .

Ici, on a donc :  $x_f = [\text{HCO}_3^-]_f \times V < x_{\max} = cV$

La réaction n'est pas totale.

3. D'après les nombres stœchiométriques des équations précédentes, pour consommer simultanément  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ , puis  $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$  (qui a été formé en quantité de matière égale à celle apportée en  $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ ), il faut que :

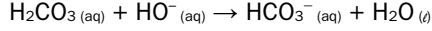
$$c_a V_{a1} = (c_1 + c_2) V_b \quad \text{et} \quad c_2 V_b = c_a V_{a2}$$

Donc, d'une part :  $c_2 = \frac{c_a V_{a2}}{V_b} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et d'autre part :

$$c_1 = \frac{c_a V_{a1}}{V_b} - c_2 = \frac{c_a (V_{a1} - V_{a2})}{V_b} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

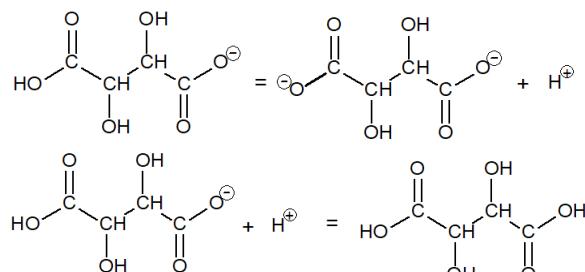
4. Le dioxyde de carbone diffusant dans les pores du béton s'y dissout pour former l'acide carbonique qui peut alors réagir avec les ions hydroxyde du béton :



Cette réaction entraîne une diminution de la quantité de matière d'ions hydroxyde dans le béton, ce qui peut être mis en évidence par une atténuation, voire une disparition de la couleur rose de la phénolphthaleine lors d'un test.

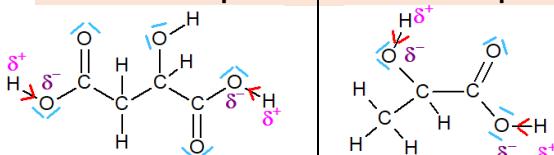
**Exercice 49** corrigé à l'adresse [hatier-clic.fr/pct050](http://hatier-clic.fr/pct050)

**50** 1.1. L'ion bitartrate présente un caractère amphotère car il est à la fois un acide et une base de Brönsted :



1.2. En abaissant la température des vins, les vignerons provoquent la précipitation du tartrate car la solubilité de celui-ci dans l'eau décroît quand la température diminue. Ainsi, ils peuvent l'éliminer par filtration avant la mise en bouteille.

2.1. **Acide malique**



Ils pourraient céder des ions hydrogène  $\text{H}^+$ .

2.2. L'acide malique est noté  $\text{AH}_2$  car il possède deux liaisons O-H susceptibles de se rompre en libérant deux ions hydrogène. L'acide lactique est noté  $\text{A}'\text{H}$  car il possède une liaison O-H qui libérerait un ion hydrogène en se cassant. De telles espèces sont donc des acides de Brönsted.

2.3. On parle parfois de désacidification résultant de la fermentation malolactique car on passe d'une espèce susceptible de libérer deux ions hydrogène à une autre qui ne peut en libérer qu'un.

2.4. D'après les nombres stœchiométriques de l'équation, si la fermentation malolactique est totale, la quantité de matière finale de l'acide lactique devrait être égale à la quantité de matière apportée en acide malique.

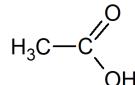
La quantité de matière  $n_1$  apportée en acide malique est  $n_1 = \frac{C_{\text{m1}} V_1}{M_{\text{mal}}} = 2,2 \times 10^2 \text{ mol}$ .

La quantité de matière  $n_2$  formée en acide lactique est  $n_2 = \frac{m_2}{M_{\text{lac}}} = 2,2 \times 10^2 \text{ mol}$ .

Il s'agit donc bien d'une transformation totale.

3.1. Acide éthanoïque :

**Formule semi-développée**



**Formule brute**



3.2. Deux ions hydrogène sont susceptibles d'être libérés par molécule de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contre un seul par molécule d'acide acétique.

3.3. Soit  $c_{\text{sulf}}$  la concentration en quantité de matière apportée en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  correspondant à  $C_{\text{m,sulf}} = 0,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Elle vaut  $c_{\text{sulf}} = \frac{C_{\text{m,sulf}}}{M_{\text{sulf}}} = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

donc la concentration apportée en  $\text{H}^+$  est :

$$2c_{\text{sulf}} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Soit  $c_{\text{acét}}$  la concentration en quantité de matière apportée en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  correspondant à  $C_{\text{m,acér}} = 1,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Elle vaut  $c_{\text{acét}} = \frac{C_{\text{m,acér}}}{M_{\text{acét}}} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

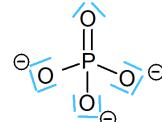
donc la concentration apportée en  $\text{H}^+$  est :

$$c_{\text{acét}} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

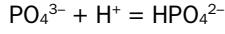
L'équivalence est donc bien vérifiée.

**51** 1.1. Le phosphate de calcium solide est neutre donc il faut combiner 3 ions calcium avec 2 ions phosphate :  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s)$ .

1.2. L'oxygène possède deux doublets liants et deux non liants. Le schéma de Lewis de cet anion est donc :

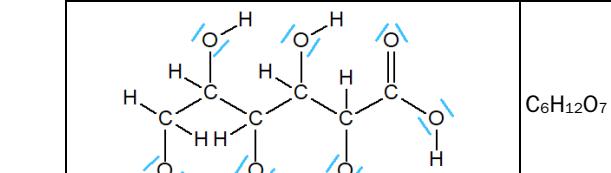


1.3. Cet anion est une base de Brönsted car il peut capter un ion hydrogène : il possède des atomes d'oxygène portant des doublets non liants qui pourraient combler la lacune électronique de l'ion hydrogène.

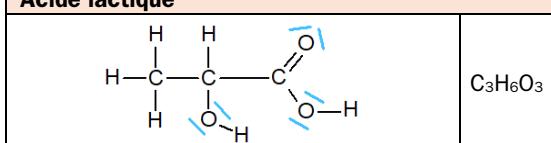


Son acide conjugué est  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Cet acide pourrait également capturer un ion hydrogène et se comporter ainsi comme une base de Brönsted. Il s'agit d'une espèce amphotère.

2.1. **Acide gluconique**



**Acide lactique**



- 2.2. Ce sont des acides de Brönsted car ils possèdent des liaisons O–H polarisées susceptibles de se rompre en libérant un ion hydrogène.  
 2.3. Leurs bases conjuguées sont obtenues en rompant ces liaisons O–H polarisées des groupes carboxyle.

Gluconate		
	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	
car C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>		
Lactate		
	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
car C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>		

- 2.4. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> + PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> → C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> + HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
 Un milieu buccal riche en bactéries présente plus de risques de développer des caries car il y a plus de chances d'y trouver de l'acide lactique qui réagirait avec les ions phosphate de l'émail ce qui fragiliserait celui-ci.

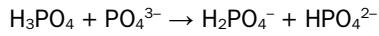
- 2.5. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> → C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 Il est parfois conseillé de faire des bains de bouche à l'hydrogénocarbonate de sodium car cela permet ainsi de neutraliser une partie au moins de l'acide lactique formé par les bactéries et d'éviter que cet acide ne réagisse avec les ions phosphate de l'émail.

3.1. La quantité de matière d'acide citrique buée en un jour par Alice est  $n_1 = 4c_1V = 5,3 \times 10^{-2}$  mol.

La quantité de matière d'acide malique buée en un jour par Laure est  $n_2 = 5c_2V = 7,5 \times 10^{-2}$  mol.

3.2. L'acide citrique, noté AH<sub>3</sub>, est un triacide de Brönsted car il peut libérer trois ions hydrogène et l'acide malique, noté A'H<sub>2</sub>, est un diacide car il peut en libérer deux.

L'acide bu par Alice peut donc libérer une quantité de matière d'ions hydrogène égale à  $3n_1 = 0,16$  mol, tandis que celui bu par Laure peut libérer une quantité de matière d'ions hydrogène égale à  $2n_2 = 0,15$  mol. Alice a donc plus d'ions hydrogène libérés en bouche que Laure. Son émail est donc plus susceptible d'être érodé.

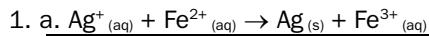


# 6. Évolution spontanée d'un système chimique

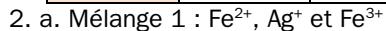
## Activités

p. 178 à 181

### ① Équilibre chimique dynamique



Mé lange	$M_1$	$M_2$	$M_3$
$n_{\text{Ag}^+}$ (en moles)	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$
$n_{\text{Fe}^{2+}}$ (en moles)	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$
Réactif limitant	Ion argent	Ion fer (II)	Proportions stœchiométriques



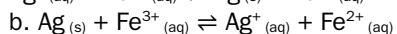
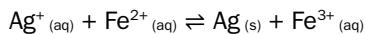
Mélange 2 :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$

Mélange 3 :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$

b. Cela n'est pas cohérent avec l'hypothèse d'une réaction totale car les réactifs sont toujours présents à l'état final.

c. La composition n'a pas d'influence sur la nature des espèces présentes à l'état final.

3. a. La transformation n'est pas totale car il reste des réactifs à l'état final :



On peut placer du métal argent dans une solution contenant des ions fer (III) et observer quelles espèces apparaissent. La flèche double indique que les deux réactions peuvent se produire.

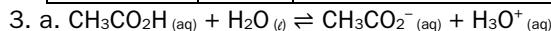
### Bilan

- Dans un équilibre chimique, les réactifs sont encore présents à l'état final, alors que dans une réaction totale, au moins un des réactifs a disparu.
- L'avancement à l'état final est égal à l'avancement maximal pour une réaction totale ; il est strictement inférieur à l'avancement maximal dans un équilibre chimique.

### ② Constante d'équilibre d'une réaction chimique

1. Réalisation des protocoles.

Solution	pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (en mol·L <sup>-1</sup> )
Solution 1	2,9	$10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,3 \times 10^{-3}$
Solution 2	3,4	$10^{-\text{pH}} = 10^{-3,4} = 4,0 \times 10^{-4}$
Solution 3	3,6	$10^{-\text{pH}} = 10^{-3,6} = 2,5 \times 10^{-4}$



Av.	Quantité de matière...	...de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	...de $\text{H}_2\text{O}$	...de $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	...de $\text{H}_3\text{O}^+$
0	...apportée à l'état initial	cV	excès	0	0
x	...en cours de réaction	cV - x	excès	x	x
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état d'équilibre	cV - $x_{\text{éq}}$	excès	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

On en déduit que  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$ .

c. Donc on a bien :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Solution	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (en mol·L <sup>-1</sup> )	$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}$ (en mol·L <sup>-1</sup> )	$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}$ (en mol·L <sup>-1</sup> )
Solution 1	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$9,9 \times 10^{-2}$
Solution 2	$4,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-3}$
Solution 3	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-3}$

4. a.  $Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} \times c^0}$

b. Les valeurs sont indiquées dans le tableau.

	Solution 1	Solution 2	Solution 3
$Q_{r,\text{éq}}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$

Elles sont proches de la valeur  $K = 1,6 \times 10^{-5}$ .

### Rémarque

La précision du pH à 0,1 près interdit d'avoir des valeurs de K très proches.

5.  $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c}$

Solution 1 :  $\tau = \frac{1,26 \times 10^{-3}}{0,10} = 0,013$

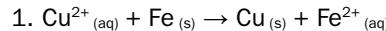
Solution 2 :  $\tau = \frac{4,0 \times 10^{-4}}{0,010} = 0,040$

Solution 3 :  $\tau = \frac{2,5 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-3}} = 0,050$

### Bilan

- Dans le tableau de la question 3d, on voit que la composition à l'état final dépend de l'état initial.
- Dans le tableau de la question 4b, on voit que le quotient de réaction dépend très peu de l'état initial.
- Plus la solution est diluée, plus le taux d'avancement est grand.

### ③ Transfert spontané d'électrons



Les particules échangées sont des électrons.

2. a. Le courant circule du plus vers le moins dans le circuit électrique donc la borne positive est la lame de cuivre. Les électrons circulent dans le sens inverse.

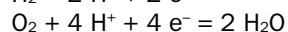
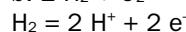
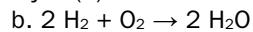
b. Dans la demi-pile de cuivre,  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}$  : la concentration diminue, ce qui est cohérent avec la décoloration de la solution. Dans la demi-pile de fer,  $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$  : la concentration augmente.

### Bilan

- La réaction est la même, les réactifs sont au contact dans le protocole 1, séparés dans le 2.
- Schéma légendé : ① Cours 3 p. 185 (manuel de l'élève)

### ④ L'avenir de la pile à combustible

1. a. Les réactifs sont le dihydrogène ou le méthanol et le dioxygène. L'eau ou le dioxyde de carbone est rejeté(e).



2. a. Le dihydrogène provient essentiellement des hydrocarbures ou de l'électrolyse de l'eau.

b. Le dihydrogène est un gaz explosif, son stockage dans le réservoir d'une voiture est donc risqué.

c. La membrane contient des composés fluorés qui peuvent être toxiques et polluants.

d. Il n'y a pas de rejet de dioxyde de carbone si on n'utilise pas de méthanol.

Bilan

- Avantages et inconvénients d'un véhicule utilisant une pile à combustible :

Avantage	Inconvénient
Pas de rejet de gaz à effet de serre	Recyclage de la membrane
Pas d'utilisation de moteur thermique, hydrocarbures	Moindre autonomie
Faible coût du combustible	Utilisation d'hydrocarbure pour produire le dihydrogène
	Coût du véhicule

- Le dispositif est totalement fonctionnel mais son coût est encore élevé et son autonomie faible.

## Exercices

Exercices 1 à 24 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

Exercices 25 à 28 corrigés dans le manuel de l'élève.

Exercice 29 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

30 a.  $Q_r = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{F}^-]}{[\text{HF}] \times [\text{NH}_3]}$       b.  $Q_r = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_4](c^0)^2}$   
 c.  $Q_r = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$

Exercice 31 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

32  $Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1$

On a  $Q_r > K$  donc l'évolution a lieu dans le sens inverse.

33  $Q_{r,\text{éq}} = K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \times c^0} = \frac{1,26 \times 10^{-4} \times 1,26 \times 10^{-4}}{8,74 \times 10^{-4}}$   
 $Q_{r,\text{éq}} = K = 1,82 \times 10^{-5}$

Exercice 34 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

35  $K(T) = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]_{\text{éq}} c^0} = 5,2 \times 10^{-3}$

Exercice 36 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

37 a. Demi-pile cuivre :  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$  (réduction)  
 Demi-pile zinc :  $\text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$  (oxydation)  
 b. La borne positive est la lame de cuivre.

Exercice 38 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

39 a.  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$  et  $\text{Pb}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^-$   
 D'après la première demi-équation, on a  $n_{\text{e}^-} = n_{\text{Ag}^+}$   
 b. Lors du fonctionnement de la pile, il y a eu échange de  $n_{\text{e}^-} = n_{\text{Ag}^+} = 2,3 \times 10^{-4}$  mol.  
 La capacité de la pile est donc :  
 $Q = n_{\text{e}^-} F = 2,3 \times 10^{-4} \times 9,65 \times 10^4 = 22 \text{ C}$

Exercice 40 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

41 a.  $Q_r = \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$

Mélange 1.  $Q_r = \frac{7,8 \times 10^{-3}}{2,1 \times 10^{-4}} = 37 < K$

donc l'évolution a lieu dans le sens direct.

Mélange 2.  $Q_r = \frac{8,1 \times 10^{-5}}{1,0 \times 10^{-2}} = 8,1 \times 10^{-3} < K$

donc l'évolution a lieu dans le sens direct.

b. Mélange 3. À l'équilibre,  $Q_r = K$ , soit :

$\frac{1,26 \times 10^{-4}}{c} = 8,1 \times 10^{-15}$  donc  $c = 1,6 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Cette valeur est tellement faible qu'il n'y a pratiquement plus aucun ion (de l'ordre de 1 par millilitre).

Exercice 42 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

43 1.  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$

2. a. À l'état initial, on n'a pas d'ion complexe  $\text{FeSCN}^{2+}$  formé donc  $[\text{FeSCN}^{2+}] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $Q_r = 0$ .  
 b.  $Q_r$  augmente pour atteindre  $Q_r = K$ .

44 a.  $\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

Av.	Quantité de matière...	...de $\text{HCO}_2\text{H}$	...de $\text{H}_2\text{O}$	...de $\text{HCO}_2^-$	...de $\text{H}_3\text{O}^+$
		$n = cV$	excès	0	0
0	...apportée à l'état initial	$n = cV$	excès	0	0
$x$	...en cours de réaction	$cV - x$	excès	$x$	$x$
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état d'équilibre	$cV - x_{\text{éq}}$	excès	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

c. À l'équilibre,  $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HCO}_2^-} = x_{\text{éq}}$ .

On déduit que  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$ .

À l'équilibre,  $n_{\text{HCO}_2\text{H}} = cV - x_{\text{éq}}$ .

On déduit que  $[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = \frac{cV - x_{\text{éq}}}{V} = c - \frac{x_{\text{éq}}}{V}$ .

d. À l'équilibre,  $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{HCO}_2^-} [\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}$ .

$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{x_{\text{éq}}}{V} + \lambda_{\text{HCO}_2^-} \frac{x_{\text{éq}}}{V} = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCO}_2^-}) \frac{x_{\text{éq}}}{V}$

$x_{\text{éq}} = \frac{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HCO}_2^-}}{\sigma V}$

$x_{\text{éq}} = \frac{2,75 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \times 100,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{349,8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} + 54,6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$

$x_{\text{éq}} = 6,81 \times 10^{-5} \text{ mol}$

e.  $K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}} c^0} = \frac{\frac{x_{\text{éq}}}{V} \times \frac{x_{\text{éq}}}{V}}{c - \frac{x_{\text{éq}}}{V}}$

$K = \frac{\frac{6,81 \times 10^{-5}}{0,100} \times \frac{6,81 \times 10^{-5}}{0,100}}{2,5 \times 10^{-3} - \frac{6,81 \times 10^{-5}}{0,100}} = 2,6 \times 10^{-4}$

## Chapitre 6 • Evolution spontanée d'un système chimique

**45** a. La charge d'un électron est  $-e = -1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ .  
 b.  $N = 1 \text{ mol} \times N_A = 6,02 \times 10^{23}$   
 c.  $Q = N \times (-e) = -9,65 \times 10^4 \text{ C}$   
 et  $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**46** a. L'acide lactique en solution a réagi avec l'eau :  
 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

b. On met en jeu :  
 $n_0 = cV = 0,10 \times 100 \times 10^{-3} = 0,010 \text{ mol}$

Si la réaction était totale, tout l'acide disparaîtrait et  
 $n - x_{\max} = 0$  soit  $x_{\max} = 0,010 \text{ mol}$ .

Comme  $\text{pH} = 2,1$ , on a :

$$n = [\text{H}_3\text{O}^+]V = 10^{-\text{pH}}V = 10^{-2,1} \times 100 \times 10^{-3}$$

$$n = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Grâce au tableau d'avancement, on obtient :

$$x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{c. } \tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{7,9 \times 10^{-4}}{0,010} = 0,079 = 7,9 \%$$

d. On a :

$$K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]_{\text{éq}} c^0} = \frac{7,9 \times 10^{-3} \times 7,9 \times 10^{-3}}{0,0921}$$

$$K = 6,8 \times 10^{-4}$$

**47** a.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 \times 10^{-\text{pH}} = 1,0 \times 10^{-3,1}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b. En construisant un tableau d'avancement, on remarque que, dans l'état final,  $[\text{A}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$  et  $[\text{AH}]_f = c_{\text{initial}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_f$ . On en déduit que la réaction est totale pour l'acide  $\text{A}_2\text{H}$  car  $[\text{AH}]_f = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$\text{c. } Q_{r,\text{éq}} = K = \frac{[\text{A}_2^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{A}_2\text{H}]_f c^0} = \frac{7,9 \times 10^{-4} \times 7,9 \times 10^{-4}}{3,7 \times 10^{-3} - 7,9 \times 10^{-4}}$$

$$K = 2,7 \times 10^{-5}$$

**48** En ajoutant C sans changer le volume, on augmente [C] donc le quotient de réaction devient supérieur à la constante d'équilibre, et le système évolue dans le sens indirect.

**49** a.  $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c}$

$$\text{Solution 1 : } \tau = \frac{10^{-3,4}}{1,0 \times 10^{-2}} = 4,0 \times 10^{-2}$$

$$\text{Solution 2 : } \tau = \frac{10^{-3,9}}{1,0 \times 10^{-3}} = 1,2 \times 10^{-1}$$

$$\text{Solution 3 : } \tau = \frac{10^{-4,5}}{1,0 \times 10^{-4}} = 3,2 \times 10^{-1}$$

Plus la solution est diluée, plus le taux d'avancement est important.

b.  $Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] c^0}$

$$\text{Solution 1 : } Q_r = \frac{10^{-3,4} \times 10^{-3,4}}{1,0 \times 10^{-2} - 10^{-3,4}} = 1,7 \times 10^{-5}$$

$$\text{Solution 2 : } Q_r = \frac{10^{-3,9} \times 10^{-3,9}}{1,0 \times 10^{-3} - 10^{-3,9}} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$\text{Solution 3 : } Q_r = \frac{10^{-4,5} \times 10^{-4,5}}{1,0 \times 10^{-4} - 10^{-4,5}} = 1,5 \times 10^{-5}$$

Aux arrondis du pH près, les valeurs ne dépendent pas de la concentration initiale de la solution, elles sont égales à la constante d'équilibre.

**50**  $\text{Ni}_{(s)} = \text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^-$  est une oxydation.  
 $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^- = \text{Cd}_{(s)}$  est une réduction.  
 L'équation-bilan s'écrit :  
 $\text{Ni}_{(s)} + \text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Cd}_{(s)}$

Exercice **51** corrigé à la fin du manuel de l'élève.

**52** a. La demi-pile contenant le cuivre reçoit des électrons donc il y a une réduction, soit :  
 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^- = \text{Cu}_{(s)}$   
 b. La demi-pile contenant le zinc perd des électrons donc il y a une oxydation, soit :  
 $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^-$   
 c. Quand la pile débite du courant électrique :  
 $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^- = \text{Cu}_{(s)}$   
 $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^-$   
 donc  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$   
 d.  $\text{Cu}^{2+}$  est un réactif donc sa concentration va diminuer. La neutralité électrique, dans le compartiment contenant le cuivre, sera assurée par le pont salin qui y délivrera des cations.

**53** On calcule le quotient de réaction initial :

$$Q_r = \frac{[\text{Cu}^{2+}] c^0}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{0,60}{0,15^2} = 27$$

$Q_r < K$  donc le système évolue dans le sens direct.

On observe donc :

- à l'électrode de cuivre :  $\text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^-$

- à l'électrode d'argent :  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- = \text{Ag}_{(s)}$

Le pôle positif de la pile est la lame d'argent, ce qui est cohérent avec la photographie, où le fil rouge relie la lame d'argent à la borne V et le fil noir l'électrode de cuivre à la borne COM du voltmètre.

**54** a. Les deux espèces sont ioniques, mais une pile nécessite le passage des électrons dans une électrode conductrice de l'électricité.

b. Le fer réagit avec l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ , l'électrode va se dégrader.

c. L'argent réagit « peu » avec l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ , mais il réagit quand même.

d. Le platine ne réagit avec aucun des deux ions.

e. Il faut choisir le fil de platine car c'est un métal « inerte ».

**55** Si la totalité du chlorure de sodium se dissout,

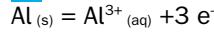
$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{\frac{100}{23+35,5}}{1} = 1,71 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si on est à l'équilibre, il y a coexistence du solide et des ions. Le quotient de réaction ne peut donc pas dépasser  $Q_r = \frac{1,71 \times 1,71}{1^2} = 2,92$  donc il ne peut pas atteindre  $K$ .

L'état final n'est donc pas un état d'équilibre.

Exercice **56** corrigé à la fin du manuel de l'élève.

**57** a. Comme l'aluminium est oxydé, on a :



Le métal cuivre est donc formé selon la demi-équation :  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^- = \text{Cu}_{(s)}$

b. D'après la première demi-équation, on a  $n_{\text{e}^-} = 3n_{\text{Al}^{3+}}$ .

c. Lors du fonctionnement de la pile, on a échangé  $n_{e^-} = 3n_{Al^{3+}} = 3 \times 7,5 \times 10^{-2}$  mol = 0,225 mol.

La capacité de la pile est donc :

$$Q = n_{e^-} F = 0,225 \times 9,65 \times 10^4 = 22 \times 10^3 \text{ C}$$

$$d. \Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{22 \times 10^3}{0,175} = 1,26 \times 10^5 \text{ s soit 35 heures.}$$

**58** a.  $Ni^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow Ni_{(s)}$  et  $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$

b. Calcul de la quantité de matière :

$$n_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{M_{Zn}} = \frac{0,15}{65,4} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La quantité de matière d'électrons échangés est deux fois plus grande, soit  $n_{e^-} = 4,6 \times 10^{-3}$  mol.

c. On a  $Q = I \times \Delta t = n_e \times F$

$$\text{donc } I = \frac{n_e \times F}{\Delta t} = \frac{4,6 \times 10^{-3} \times 96\,500}{5\,400} = 8,2 \times 10^{-2} \text{ A.}$$

**59** 1. a.  $[A]_i = [B]_i = \frac{c_0 V}{V + V} = \frac{c_0}{2}$

b. Il n'y a pas encore de produit formé donc  $Q_{r,i} = 0$ . Il est donc inférieur à  $K(T)$  donc le système évolue dans le sens direct.

c. On construit le tableau d'avancement et on en déduit  $\frac{x_{\text{éq}} c^0}{(c_0 V - x_{\text{éq}})^2} = K$ . On doit donc résoudre une

équation du second degré  $x^2 - \left(2c_0 V + \frac{1}{K}\right)x + c_0^2 V^2 = 0$ , soit  $x^2 - 0,225x + 0,01 = 0$  qui a pour solutions :  $x_1 = 0,061$  et  $x_2 = 0,275$ .

Mais la valeur  $x_2$  donnerait une quantité de matière finale négative en A et B, ce qui est exclu. On en déduit  $n_{C,1} = 0,061$  mol et  $[C]_{\text{éq}} = 0,061 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 2. À partir d'un équilibre où  $Q_r = K(27^\circ\text{C})$ , si on augmente la température jusqu'à  $\theta > 27^\circ\text{C}$ ,  $K(\theta) < K(27^\circ\text{C})$ , donc  $Q_r$  se retrouve supérieure à  $K(\theta)$ , le système évolue donc dans le sens indirect de disparition de C. Si on diminue la température jusqu'à  $\theta < 27^\circ\text{C}$ ,  $K(\theta) > K(27^\circ\text{C})$ , donc  $Q_r$  se retrouve inférieure à  $K(\theta)$ , le système évolue donc dans le sens direct de formation de C. On doit donc diminuer la température.

3. a. En supposant que les deux équilibres sont réalisés simultanément, on a :

$$K' = \frac{1}{[A]_{\text{éq}}[B]_{\text{éq}}[D]_{\text{éq}}} = \frac{[C]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}[B]_{\text{éq}}[C]_{\text{éq}}[D]_{\text{éq}}}$$

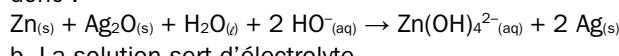
$$K' = \frac{[C]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}[B]_{\text{éq}}} \times \frac{1}{[C]_{\text{éq}}[D]_{\text{éq}}} = \frac{L}{K} = 3,75 \times 10^{38}$$

b. La réaction est totale, on récupère donc 0,100 mol de E qui contient les 0,100 mol de C, qui est bien supérieur à  $1,5n_{C,1} = 0,091$  mol.

**60** a.  $Zn_{(s)} + 4 HO^-_{(aq)} \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)} + 2 e^-$

et  $Ag_2O_{(s)} + H_2O_{(l)} + 2 e^- \rightarrow 2 Ag_{(s)} + 2 HO^-_{(aq)}$

donc :



b. La solution sert d'électrolyte.

**61** Lors du fonctionnement de la pile, la réaction qui se produit est :  $Zn_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)}$

Lorsque des ions  $Fe^{2+}_{(aq)}$  sont en présence de métal zinc, le métal zinc est oxydé de façon à former du métal fer. Ainsi, le fer est protégé par la présence du zinc qui réagit.

**62** a.  $NH_4^+_{(aq)} + ClO^-_{(aq)} \rightleftharpoons NH_3_{(aq)} + HClO_{(aq)}$

b.

Av.	Quantité de matière...	...de $NH_4^+$	...de $ClO^-$	...de $NH_3$	...de $HClO$
0	...apportée à l'état initial	$2,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	0	0
$x$	...en cours de réaction	$2,0 \times 10^{-4} - x$	$2,0 \times 10^{-4} - x$	$x$	$x$
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état final	$2,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}$	$2,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

$$\text{On a } \sigma = \lambda_{NH_4^+} \times [NH_4^+] + \lambda_{ClO^-} \times [ClO^-]$$

D'après le tableau d'avancement :

$$[NH_4^+] = [ClO^-] = \frac{2,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}}{V_1 + V_2}$$

$$\text{D'où } [NH_4^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{ClO^-}} = \frac{83,4}{7,34 + 6,74} = 5,92 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$[NH_4^+] = 5,92 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{donc } [NH_4^+] = [ClO^-] = 5,92 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{d'où } x_{\text{éq}} = 2,0 \times 10^{-4} - 5,92 \times 10^{-3} \times 30 \times 10^{-3}$$

$$x_{\text{éq}} = 2,24 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{et } [NH_3] = [ClO^-] = \frac{2,24 \times 10^{-5}}{30 \times 10^{-3}} = 7,47 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c. \text{On en déduit que } K_2 = \frac{[NH_3]_{\text{éq}}[HClO]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}[ClO^-]_{\text{éq}}} = 1,59 \times 10^{-2}.$$

$$d. \text{On a } K_1 = \frac{[NH_3]_{\text{éq}}[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}c^0} \text{ donc } \frac{[NH_4^+]_{\text{éq}}}{[NH_3]_{\text{éq}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^0 K_1}$$

$$\text{soit } [H_3O^+]_{\text{éq}} = c^0 K_1 \times \frac{[NH_4^+]_{\text{éq}}}{[NH_3]_{\text{éq}}} = 6,3 \times 10^{-10} \times \frac{5,92 \times 10^{-3}}{7,47 \times 10^{-4}}$$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = 5,0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{donc pH} = -\log([H_3O^+]) = -\log(5,0 \times 10^{-9}) = 8,3.$$

**63** a.  $Fe_{(s)} + Cd^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Cd_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)}$

b.

Av.	Quantité de matière...	...de Fe	...de $Cd^{2+}$	...de Cd	...de $Fe^{2+}$
0	...apportée à l'état initial	$n$	$3,0 \times 10^{-4}$	0	$1,0 \times 10^{-4}$
$x$	...en cours de réaction	$n - x$	$3,0 \times 10^{-4} - x$	$x$	$1,0 \times 10^{-4} + x$
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état final	$n - x_{\text{éq}}$	$3,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$1,0 \times 10^{-4} + x_{\text{éq}}$

$$c. K = \frac{[Fe^{2+}]_{\text{éq}}}{[Cd^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{1,0 \times 10^{-4} + x_{\text{éq}}}{3,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}}}$$

d. On doit résoudre l'équation :

$$1,0 \times 10^{-4} + x_{\text{éq}} = 23 \times (3,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}})$$

$$\text{soit } x_{\text{éq}} = \frac{23 \times 3,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-4}}{1 + 23} = 2,83 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

e. D'après le tableau d'avancement :

$$n_{Cd} = x_{\text{éq}} = 2,83 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{donc } m_{Cd} = n_{Cd} \times M_{Cd} = 2,83 \times 10^{-4} \times 112,4$$

$$m_{Cd} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ g}$$

**64** Voici les équations traduisant les réactions pour chaque expérience :

a.  $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow Cu_{(s)}$  et  $Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$

$$\text{donc } Cu^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)}$$

b.  $Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$  et  $Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$

$$\text{donc } 2 Ag^+_{(aq)} + Cu_{(s)} \rightarrow 2 Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$$

c.  $Au^{3+}_{(aq)} + 3 e^- \rightarrow Au_{(s)}$

d.  $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$

## Chapitre 6 • Évolution spontanée d'un système chimique

On en déduit :

$\text{Au}^{3+}$	Au
$\text{Ag}^+$	Ag
$\text{Cu}^{2+}$	Cu
$\text{Fe}^{2+}$	Fe
$\text{Zn}^{2+}$	Zn

Pouvoir oxydant

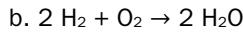
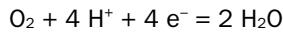
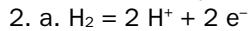
Pouvoir réducteur

Le fer est un fort réducteur, il cède facilement des électrons, donc s'oxyde beaucoup plus facilement que le cuivre, qui lui-même s'oxyde plus facilement que l'argent, qui lui-même s'oxyde plus facilement que l'or. Les métaux les plus précieux sont ceux qui s'oxydent difficilement, qui résistent donc aux agressions des oxydants (en particulier, ceux dans l'air et dans l'eau). Le zinc est le métal le plus réducteur du classement, il réagit donc de façon préférentielle par rapport au fer (et donc il le protège, c'est le principe de l'anode sacrificielle).

Exercice 61 p. 198 (manuel de l'élève)

65 1. a. À l'extérieur de la pile, les porteurs de charges sont les électrons.

b. Schéma de la pile : Cours 3 p. 185



3. a. L'espèce réduite est le dioxygène, c'est donc le combustible.

b. La réduction se produit sur l'électrode au contact du dioxygène, c'est la borne positive.

4. a.  $n_{\text{H}_2} = \frac{m}{M} = \frac{1500}{2} = 750 \text{ mol}$

$n = \frac{V}{V_m}$  d'où  $V = 750 \times 24 = 18 \times 10^3 \text{ L} = 18 \text{ m}^3$

b. Pour diminuer le volume, il est possible d'augmenter la pression du gaz.

5. a.  $Q = I \times \Delta t = 200 \times 24 \times 3600 = 1,73 \times 10^7 \text{ C}$

b.  $n_e = \frac{Q}{F} = \frac{1,73 \times 10^7}{9,65 \times 10^4} = 179,3 \text{ mol}$

donc  $n_{\text{H}_2} = \frac{n_e}{2} = 89,6 \text{ mol.}$

Exercice 66 corrigé à l'adresse [hatier-clic.fr/pct200](http://hatier-clic.fr/pct200)

67 1.1. Un acide de Brönsted est une espèce susceptible de perdre un proton  $\text{H}^+$ .

1.2. Le produit est corrosif, il faut porter des gants et des lunettes de protection.

2.1. Conservation de la quantité de matière lors de la dilution :  $n_1 = n_0$

$c_1 = \frac{c_0 \times V_0}{V_1} = \frac{17,5 \times 1,00}{500} = 3,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.2.

	$\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$			
Av.	Quantité de matière...	...de AH	...de $\text{H}_2\text{O}$	...de $\text{A}^-$
0	...apportée à l'état initial	$n = cV$	excès	0
$x$	...en cours de réaction	$cV - x$	excès	$x$
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état d'équilibre	$cV - x_{\text{max}}$	excès	$x_{\text{max}}$
$x_{\text{max}}$	...présente à l'état final	$cV - x_f$	excès	$x_f$

2.3. La réaction est totale, alors  $cV - x_{\text{max}} = 0$  d'où  $x_{\text{max}} = 1,75 \times 10^{-2} \text{ mol.}$

2.4.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 \times 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,1} = 7,94 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  donc  $x_{1,f} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 3,97 \times 10^{-4} \text{ mol.}$

2.5. L'avancement à l'état final est inférieur à l'avancement maximal donc la réaction n'est pas totale.

2.6.  $\tau_{1,f} = \frac{x_{1,f}}{x_{\text{max}}} = \frac{3,97 \times 10^{-4}}{1,75 \times 10^{-2}} = 2,3 \times 10^{-2}$

3. Il s'agit de l'acide éthanoïque.

4.1.  $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{A}^-} \times [\text{A}^-]$

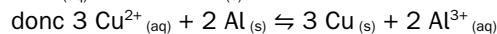
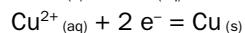
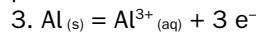
4.2.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{A}^-}} = \frac{1,07 \times 10^{-2}}{35 \times 10^{-3} + 4,1 \times 10^{-3}} = 0,27 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4.3.  $\tau_{2,f} = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{2,f}}{c_2} = \frac{2,7 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-3}} = 5,4 \times 10^{-2}$

4.4. Le taux d'avancement est plus grand car la solution est plus diluée.

68 1. Schéma de la pile : Cours 3 p. 185

2. Le courant circule de la borne positive vers la borne négative : la plaque de cuivre est la borne positive et celle d'aluminium, la borne négative.



4.  $Q_{r,i} = \frac{[\text{Al}^{3+}]^2 c^0}{[\text{Cu}^{2+}]^3} = \frac{(5,0 \times 10^{-1})^2}{(5,0 \times 10^{-1})^3} = 2$

$Q_{r,i}$  est inférieur à  $K$ , le système évolue dans le sens direct, ce qui est cohérent.

5. On calcule les quantités de matière en présence :

$n_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{Al}^{3+}} = C \times V = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$n_{\text{Cu}} = \frac{m}{M} = \frac{8,9}{63,5} = 1,4 \times 10^{-1} \text{ mol}$

$n_{\text{Al}} = \frac{m}{M} = \frac{1,0}{27} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$

On construit le tableau d'avancement :

Av.	Quantité de matière...	...de $\text{Cu}^{2+}$	...de Al	...de Cu	...de $\text{Al}^{3+}$
0	...apportée à l'état initial	$2,5 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$
$x$	...en cours de réaction	$2,5 \times 10^{-2} - 3x$	$3,7 \times 10^{-2} - 2x$	$1,4 \times 10^{-2} + 3x$	$2,5 \times 10^{-2} + 2x$
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état final	$2,5 \times 10^{-2} - 3x_{\text{max}}$	$3,7 \times 10^{-2} - 2x_{\text{max}}$	$1,4 \times 10^{-2} + 3x_{\text{max}}$	$2,5 \times 10^{-2} + 2x_{\text{max}}$

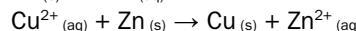
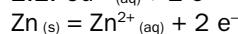
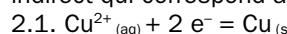
On en déduit que  $x_{\text{max}} = 8,3 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

La capacité vaut donc :  $Q = 6 \times x_{\text{max}} \times Q_m$  soit  $Q = 6 \times 8,3 \times 10^{-3} \times 96\,500 = 4,8 \times 10^3 \text{ C}$

69 1.1.  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$

1.2.  $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{0,20}{0,20} = 1$

1.3.  $Q_r$  est supérieure à  $K$ , le système évolue en sens indirect qui correspond à l'équation écrite en 1.1.



2.2. Le courant circule de la lame de cuivre vers la lame de zinc et les ions circulent dans le pont salin, pour assurer la neutralité électrique des solutions et fermer le circuit électrique.

2.3. La pile est un système hors équilibre pour permettre la circulation des charges (électrons et ions).

## 7. Forces des acides et des bases

### Activités

p. 208 à 211

#### ① Fort ou faible ?

##### Travail préliminaire Préparation d'une solution d'acide sulfamique

Soit  $M$  la masse molaire de l'acide sulfamique. La masse à peser est  $m = cV_3M = 0,49$  g.  
Si on dispose d'une balance au 1/100<sup>e</sup> de gramme, on pèse 0,49 g d'acide sulfamique que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100,0 mL. On prend soin de rincer la coupelle de pesée et de récupérer les eaux de rinçage dans la fiole. On complète ensuite la fiole aux trois quarts avec de l'eau distillée avant de boucher et d'homogénéiser.  
Puis on complète jusqu'au trait de jauge avant de boucher et d'homogénéiser à nouveau.  
Si on ne dispose que d'une balance au 1/10<sup>e</sup> de gramme, on ne peut pas peser précisément une si petite masse. Pour préparer la solution demandée, il va falloir préparer une solution dix fois plus concentrée par dissolution puis la diluer dix fois.

On pèse 4,9 g d'acide sulfamique que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100,0 mL. On prend soin de rincer la coupelle de pesée et de récupérer les eaux de rinçage dans la fiole. On complète ensuite la fiole aux trois quarts avec de l'eau distillée avant de boucher et d'homogénéiser.

Puis on complète jusqu'au trait de jauge avant de boucher et d'homogénéiser à nouveau.

Ensuite, on prélève 10 mL de cette solution au moyen d'une pipette jaugée. On les transvase dans une fiole de 100,0 mL que l'on complète aux trois quarts avec de l'eau distillée avant de boucher et d'homogénéiser. Puis on complète jusqu'au trait de jauge (éventuellement à l'aide d'une pipette simple). On bouche et on homogénéise.

1.	Solution	S <sub>1</sub> Acide chlorhydrique (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub> , Cl <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub> )	S <sub>2</sub> Acide éthanoïque CH <sub>3</sub> COOH <sub>(aq)</sub>	S <sub>3</sub> Acide sulfamique NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H <sub>(aq)</sub>	S <sub>4</sub> Hydroxyde de sodium (Na <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub> , HO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub> )	S <sub>5</sub> Ammoniac NH <sub>3</sub> <sub>(aq)</sub>
	pH mesuré	1,30	3,11	1,73	12,70	11,00
	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] <sub>éq</sub>	5,0 × 10 <sup>-2</sup>	7,9 × 10 <sup>-3</sup>	2,0 × 10 <sup>-2</sup>	2,0 × 10 <sup>-13</sup>	1,0 × 10 <sup>-11</sup>
	[HO <sup>-</sup> ] <sub>éq</sub>				5,0 × 10 <sup>-2</sup>	1,0 × 10 <sup>-3</sup>

2. a. Soit  $V$  le volume de la solution.

Avancement	Quantité de matière...	AH <sub>(aq)</sub>	+	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	→	A <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>
		...de AH <sub>(aq)</sub>	...de H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	...de A <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	...de H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>			
0	...apportée à l'état initial	cV		solvant		0		0
x <sub>éq</sub>	...présente à l'état final	cV - x <sub>éq</sub>		solvant		0 + x <sub>éq</sub>		0 + x <sub>éq</sub>
x <sub>max</sub>	...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	cV - x <sub>max</sub> = 0		solvant		0 + x <sub>max</sub> = cV		0 + x <sub>max</sub> = cV

Puisque l'acide AH est le réactif limitant, on a :

$$cV - x_{\text{max}} = 0 \text{ soit } x_{\text{max}} = cV.$$

Par conséquent, [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>max</sub> =  $\frac{cV}{V} = c$ .

b. Les valeurs mesurées [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>éq</sub> ne correspondent pas aux valeurs prévues [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>max</sub> pour les acides éthanoïque et sulfamique et sont inférieures à [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>max</sub>.

Pour ces acides, l'écart entre ces deux valeurs est trop grand pour pouvoir être dû aux incertitudes de mesures.

3. L'équation de la réaction entre la base A<sup>-</sup> et l'eau est : A<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> → AH<sub>(aq)</sub> + HO<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>

Par analogie avec ce qui précède, [HO<sup>-</sup>]<sub>max</sub> = c.

La valeur mesurée [HO<sup>-</sup>]<sub>éq</sub> est inférieure à la valeur prévue [HO<sup>-</sup>]<sub>max</sub> pour la solution d'ammoniac.

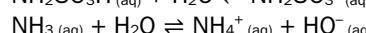
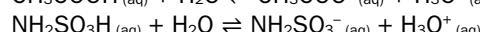
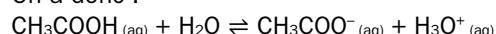
Pour cette base, l'écart entre ces deux valeurs est également trop grand pour pouvoir être dû aux incertitudes de mesures.

#### Bilan

- La réaction de l'eau avec l'acide chlorhydrique et celle de l'eau avec l'hydroxyde de sodium sont totales car [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>éq</sub> = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>max</sub> pour la première et [HO<sup>-</sup>]<sub>éq</sub> = [HO<sup>-</sup>]<sub>max</sub> pour la deuxième.

Les réactions des acides éthanoïque et sulfamique d'une part, et d'ammoniac d'autre part ne sont pas totales car [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>éq</sub> < [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>max</sub> pour les acides et [HO<sup>-</sup>]<sub>éq</sub> < [HO<sup>-</sup>]<sub>max</sub> pour la base.

On a donc :



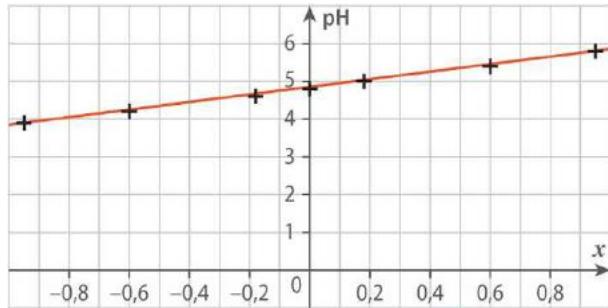
- Si la réaction d'un acide AH avec l'eau est quasi totale, l'acide AH est dit fort. Il ne peut alors pas exister tel quel en solution aqueuse. Dans le cas contraire, l'acide est dit faible.

Si la réaction d'une base A<sup>-</sup> avec l'eau est quasi totale, la base A<sup>-</sup> est dite forte. Elle ne peut alors pas exister telle quelle en solution aqueuse. Dans le cas contraire, la base est dite faible.

## ② Détermination d'une constante d'acidité

1.

Volume $V_A$ de solution A (en mL)	5,0	10,0	20,0	25,0	30,0	40,0	45,0
Volume $V_B$ de solution B (en mL)	45,0	40,0	30,0	25,0	20,0	10,0	5,0
pH	5,8	5,4	5,0	4,8	4,6	4,2	3,9
$x = \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$	0,95	0,60	0,18	0	-0,18	-0,60	-0,95



2. a.  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = \frac{cV_A}{V_A + V_B}$  et  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = \frac{cV_B}{V_A + V_B}$

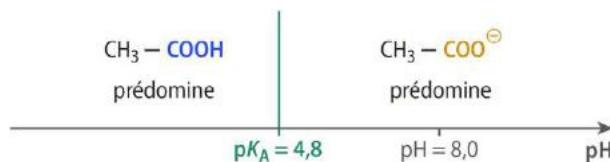
b.  $\log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}\right) = \log\left(\frac{\frac{cV_B}{V_A + V_B}}{\frac{cV_A}{V_A + V_B}}\right) = \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

 3. Le graphique obtenu est une droite affine d'équation  $\text{pH} = 4,8 + x$ .

Or  $x = \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}\right)$  d'après ce qui précède, donc c'est bien en accord avec l'expression  $\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}\right)$  et par identification, on trouve que  $\text{p}K_A = 4,8$  pour le couple de l'acide éthanoïque.

### Bilan

- Le diagramme de prédominance du couple de l'acide éthanoïque est :



- Cette méthode qui repose sur plusieurs mesures de pH est vraisemblablement plus précise qu'une méthode s'appuyant sur une seule mesure de pH avec un unique mélange d'acide et de base conjugués.

## ③ Acides faibles dans l'eau

- Équation de la réaction :  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- D'après la réaction, comme on néglige les ions oxonium issus de l'autoprotolyse de l'eau,  $[\text{A}^-]_{\text{éq}} = h$  et

$$[\text{AH}]_{\text{éq}} = c_a - h. \text{ On en déduit } K_A = \frac{h^2}{(c_a - h)c^0}.$$

$$\text{c. On en déduit } h^2 + K_{\text{Ac}}c^0h - K_{\text{Ac}}c^0 = 0 \\ \text{donc } a = 1, b = K_{\text{Ac}}c^0 \text{ et } c = -K_{\text{Ac}}c^0.$$

$$\text{d. La solution positive est } h = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

```

e. pKa=float(input("pKa du couple : "))
concentration=float(input("Concentration en mol/L : "))
Ka=10**(-pKa)
### A MODIFIER ####
### Coefficients du polynome du deuxième degré
a=1
b=Ka
c=-Ka*concentration
### Discriminant
Delta=b**2-4*a*c
### Solution pour [H3O+]
h=(-b+sqrt(Delta))/(2*a)
### Taux d'avancement final
tau=h/concentration
### pH final
pH=-log10(h)
    
```

Cela fonctionne avec l'exemple.

f. Si  $c_a$  est très faible, alors la concentration des ions oxonium issus de la réaction entre AH et l'eau n'est pas très grande par rapport à la concentration des ions oxonium issus de l'autoprotolyse de l'eau. On ne peut donc plus faire l'hypothèse  $[\text{A}^-]_{\text{éq}} = h$ .

2. a. Cela fonctionne.

b. On fait 120 itérations, en commençant à  $\text{pH} = 1$  et en augmentant de  $1/10$  unité à chaque itération, donc entre  $\text{pH} = 1$  et  $\text{pH} = 13$ . C'est cohérent avec le cours où on a appris à calculer le pH pour des concentrations en ions oxonium et en ions hydroxyde inférieures à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

c. D'après l'expression de la constante d'acidité, on

$$10^{-\text{p}K_A} = \frac{10^{-\text{pH}} [\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}, \text{ qui donne bien}$$

l'expression proposée.

d. La proportion d'espèce sous forme basique est  $\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{c_a}$ ,

la proportion d'espèce sous forme acide  $\frac{[\text{AH}]_{\text{éq}}}{c_a}$ , donc en divisant l'expression de la question c par  $c_a$ , on obtient bien l'expression de la question d. En outre, l'espèce étant soit sous forme acide, soit sous forme basique, la somme des deux proportions fait bien 100 %.

e. En résolvant le système de deux équations donné en question d, on obtient  $P_a 10^{\text{pH} - \text{p}K_A} + P_a = 100\%$ , ce

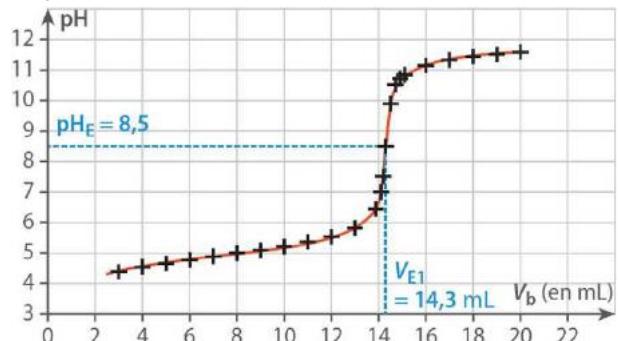
$$\text{qui donne } P_a = \frac{100\%}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}} : \text{ c'est bien ce qui est}$$

inscrit dans la construction de la liste  $P_a$ .

Pour la liste  $P_b$ , on utilise  $P_b = 100\% - P_a$ .

## ④ Titrages d'un vinaigre

1. a.



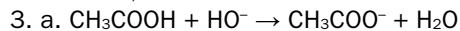
On détermine les coordonnées du point équivalent grâce à la méthode de la dérivée (ou des tangentes, si on trace la courbe sur papier millimétré) :

$$V_{E1} = 14,3 \text{ mL} \quad \text{pH}_E = 8,5$$

b. Le pH à la demi-équivalence du titrage et donc le  $pK_A$  du couple de l'acide éthanoïque valent 4,8.

2. a. Un indicateur coloré peut être choisi pour repérer l'équivalence de ce titrage si sa zone de virage inclut le pH à l'équivalence. C'est le cas de la phénolphthaléine (zone de virage : 8,2-10,0). Cette zone de virage correspond à un intervalle de 0,2 mL.

b.  $V_{E2} = 14,5 \text{ mL}$ . Les résultats sont donc cohérents.



b. La quantité de matière de réactif titrant  $\text{HO}^-$  apporté à l'équivalence est  $c_b V_E$ . D'après la stœchiométrie de la réaction de titrage, la quantité de matière de réactif titré initialement présente est identique. La concentration d'acide éthanoïque dans la solution titrée est donc  $c' = \frac{c_b V_E}{V_a}$ .

On calcule  $c' = 1,43 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec le volume équivalent obtenu sur le graphique ou encore  $1,45 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec le volume équivalent issu du titrage colorimétrique.

Par conséquent, la concentration  $c$  du vinaigre commercial est telle que  $c = 10c' = 1,43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ou  $1,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le degré d'acidité  $d$  correspond à la masse  $m$  d'acide éthanoïque dissoute dans  $V = 100,0 \text{ mL}$  de vinaigre donc  $m = cVM = 8,58 \text{ g}$  (respectivement 8,70 g) et le vinaigre commercial titre à  $d = 8,58^\circ$  (respectivement 8,70° selon la méthode).

### Bilan

- $d_{\text{réf}} = 8^\circ$

$|d - d_{\text{réf}}| = 3$  : les résultats expérimentaux ne sont pas cohérents avec l'indication de l'étiquette.

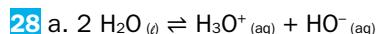
- Le titrage colorimétrique présente l'avantage d'être rapide à réaliser et à exploiter puisque le dispositif de titrage est plus simple mais le repérage de l'équivalence par le virage de l'indicateur peut être un peu délicat.

Le titrage pH-métrique permet un repérage aisément de l'équivalence mais le titrage demande plus de temps et le dispositif de titrage comporte plus de matériel.

## Exercices

Exercices 1 à 24 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

Exercices 25 à 27 corrigés dans le manuel de l'élève.



b.  $K_e$  est le produit ionique de l'eau.

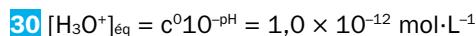
$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{(c^0)^2}$$

c.  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

$\text{p}K_e = -\log(K_e) = 14,00$

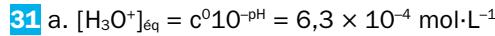
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} > [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$  donc la solution est acide.

Exercice 29 corrigé à la fin du manuel de l'élève.



$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e(c^0)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-\text{p}K_e}(c^0)^2}{c^0 10^{-\text{pH}}} = c^0 10^{-\text{p}K_e + \text{pH}}$$

$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e(c^0)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-\text{p}K_e}(c^0)^2}{c^0 10^{-\text{pH}}} = c^0 10^{-\text{p}K_e + \text{pH}}$$

$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 1,6 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b.  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} < c$  donc l'acide cinnamique n'est pas un acide fort.

32 a. L'acide butanoïque est un acide faible donc une solution de concentration  $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de cet acide a un pH supérieur à  $-\log\left(\frac{c}{c^0}\right) = 1,00$ .

b. Une solution d'acide fort de pH = 2,50 contient des ions oxonium à la concentration :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c. La réaction d'une base faible avec l'eau est une réaction limitée qui forme son acide conjugué et des ions hydroxyde.

d. L'hydroxyde de sodium est une base forte donc la concentration en ions hydroxyde d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration

$c = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est :

$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = c = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Par conséquent :

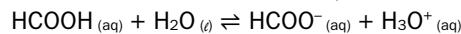
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e(c^0)^2}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{c}{c^0}\right) = 8,40.$$

33 a.

Couple	$K_A$	$\text{p}K_A$
$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$	$1,8 \times 10^{-4}$	3,74
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$	$2,5 \times 10^{-11}$	10,63
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$6,3 \times 10^{-5}$	4,20
$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$	$4,0 \times 10^{-7}$	6,37
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	$4,8 \times 10^{-11}$	10,32

b. L'acide le plus fort parmi ceux cités ci-dessus appartient au couple ayant le plus petit  $\text{p}K_A$  : il s'agit donc de  $\text{HCOOH}$ . La base la plus forte appartient au couple ayant le plus grand  $\text{p}K_A$  : il s'agit donc de  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

34 a. L'acide méthanoïque étant un acide, l'eau réagit en tant que base. Le couple de l'eau qui intervient ici est donc  $\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ .



b. Dans l'état final, les réactifs coexistent avec les produits : la réaction est donc limitée et l'acide méthanoïque est un acide faible.

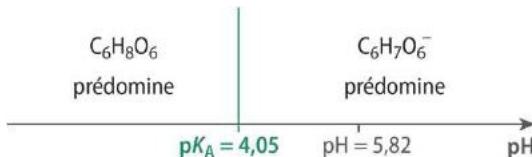
c.  $K_A$  correspond à la constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide du couple avec l'eau.

$$K_A = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}} c^0}$$

## Chapitre 7 • Force des acides et des bases

Exercice 35 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

36 a.



b.  $\text{pH} > \text{p}K_A$  donc la forme prédominante dans la solution considérée est la forme basique  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$ .

37 1. a. Faux. La forme acide est prépondérante : sa concentration est égale à 80 % de la concentration apportée.

b. Faux. Il y a quatre fois moins de forme basique (20 %) que de forme acide (80 %).

c. Vrai. La solution est basique.

2. a. Faux. Une solution qui contient 90 % de forme acide a un pH de 8,2.

b. Faux. Une solution de  $\text{pH} = 9,3$  contient autant de forme acide que de forme basique donc le  $\text{p}K_A$  du couple vaut 9,3.

c. Vrai. Une solution de  $\text{pH} = 7,0$  ne contient presque que de la forme acide.

Exercice 38 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

39

	<b>S<sub>1</sub></b>	<b>S<sub>2</sub></b>	<b>S<sub>3</sub></b>	<b>S<sub>4</sub></b>
<b>pH</b>	1,00	2,30	11,70	7,00
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ (en mol·L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-7}$
$[\text{HO}^-]_{\text{éq}}$ (en mol·L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^{-13}$	$2,0 \times 10^{-12}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-7}$
<b>Caractère acide, basique ou neutre</b>	acide	acide	basique	solution neutre

40 a. Une base forte réagit de manière quasi totale avec l'eau, tandis que la réaction d'une base faible avec l'eau est limitée.

b. Par définition,  $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = c = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

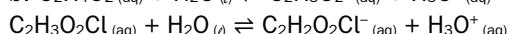
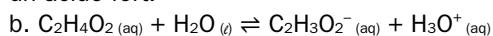
Par conséquent :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e(c^0)^2}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{c}{c^0}\right) = 11,70.$$

c. Le pH de la solution de méthylamine est inférieur à celui-ci. En effet, la concentration en ions hydroxyde est plus petite dans la solution de base faible que dans celle de base forte de même concentration apportée, si bien que la concentration en ions oxonium est plus grande dans la solution de base faible que dans celle de base forte et le pH y sera plus petit.

41 a.  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour l'acide chlorhydrique,  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c_1$  : c'est donc un acide fort.



C.	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$				
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \text{ (aq)}$	...de $\text{H}_2\text{O}$	...de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- \text{ (aq)}$	...de $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$
0	...apportée à l'état initial	$c_2V$	solvant	0	0
$x_{\text{éq}2}$	...présente à l'état final	$c_2V - x_{\text{éq}2}$	solvant	$0 + x_{\text{éq}2}$	$0 + x_{\text{éq}2}$
$x_{\text{max}2}$	...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$c_2V - x_{\text{max}2} = 0$	solvant	$0 + x_{\text{max}2} = c_2V$	$0 + x_{\text{max}2} = c_2V$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}2}}{V} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]_{\text{éq}} = \frac{c_2V - x_{\text{éq}2}}{V} = c_2 - \frac{x_{\text{éq}2}}{V} = c_2 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]_{\text{éq}} = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

C.	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl} \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$				
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl} \text{ (aq)}$	...de $\text{H}_2\text{O}$	...de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^- \text{ (aq)}$	...de $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$
0	...apportée à l'état initial	$c_3V$	solvant	0	0
$x_{\text{éq}3}$	...présente à l'état final	$c_3V - x_{\text{éq}3}$	solvant	$0 + x_{\text{éq}3}$	$0 + x_{\text{éq}3}$
$x_{\text{max}3}$	...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$c_3V - x_{\text{max}3} = 0$	solvant	$0 + x_{\text{max}3} = c_3V$	$0 + x_{\text{max}3} = c_3V$

$$[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}3}}{V} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}} = \frac{c_3V - x_{\text{éq}3}}{V} = c_3 - \frac{x_{\text{éq}3}}{V} = c_3 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$d. \tau_{f2} = \frac{x_{\text{éq}2}}{x_{\text{max}2}} = \frac{c^0 10^{-\text{pH}}}{c_2} = 0,8 \%$$

$$\tau_{f3} = \frac{x_{\text{éq}3}}{x_{\text{max}3}} = \frac{c^0 10^{-\text{pH}}}{c_3} = 40 \%$$

Plus le taux d'avancement final est grand, plus la force de l'acide est grande. Par ordre croissant de force d'acide, on a donc l'acide éthanoïque puis l'acide chloroéthanoïque et enfin, l'acide chlorhydrique.

Exercice 42 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

43 a. Si l'acide AH était fort, on aurait :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{c}{c^0}\right) = 1,80.$$

b.  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

C.	$\text{AH} \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$				
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{AH} \text{ (aq)}$	...de $\text{H}_2\text{O}$	...de $\text{A}^- \text{ (aq)}$	...de $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$
0	...apportée à l'état initial	$cV$	solvant	0	0
$x_{\text{éq}}$	...présente à l'état final	$cV - x_{\text{éq}}$	solvant	$0 + x_{\text{éq}}$	$0 + x_{\text{éq}}$
$x_{\text{max}}$	...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$cV - x_{\text{max}} = 0$	solvant	$0 + x_{\text{max}} = cV$	$0 + x_{\text{max}} = cV$

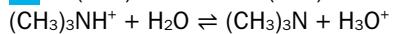
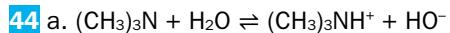
$$d. [\text{A}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V} = c^0 10^{-\text{pH}} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{AH}]_{\text{éq}} = \frac{cV - x_{\text{éq}}}{V} = c - \frac{x_{\text{éq}}}{V} = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$e. \tau_f = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = 9,9 \%. \text{ Il ne s'agit donc pas d'une réaction totale : l'acide AH est un acide faible.}$$

$$f. K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}} c^0} = 1,8 \times 10^{-4}$$

Cette détermination ne repose que sur une seule mesure de pH, elle n'est donc pas très précise.



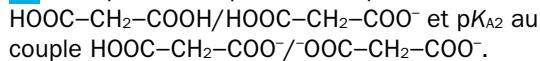
$$b. K_A = \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]_{\text{éq}} c^0}$$

c. Sachant que  $K_A = 1,4 \times 10^{-10}$ ,  $\text{p}K_A = -\log(K_A) = 9,85$ .

À pH = 12 > pK<sub>A</sub>, c'est la forme basique, odorante, qui prédomine donc la solution est malodorante.

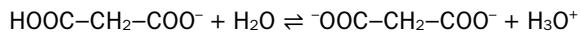
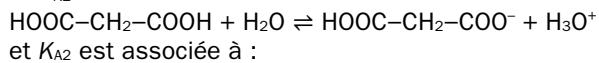
d. Pour rendre la solution inodore, il faudrait que ce soit la forme acide qui prédomine : il faut donc faire diminuer le pH de la solution en y ajoutant un acide.

45 1. a. pK<sub>A1</sub> correspond au couple



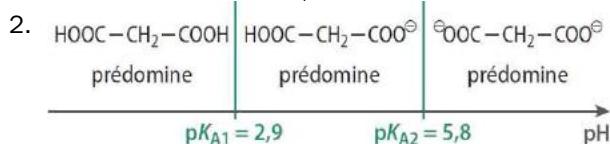
Une espèce possède un caractère amphotère si elle se comporte comme un acide et une base de Brönsted. C'est le cas de  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ .

b. K<sub>A1</sub> est associée à :



$$K_{A1} = \frac{[\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}]_{\text{éq}} c^0}$$

$$K_{A2} = \frac{[\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]_{\text{éq}} c^0}$$



3. a. À pH = 4,2, on a  $\text{p}K_{A1} < \text{pH} < \text{p}K_{A2}$  donc c'est la forme amphotère  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  qui prédomine.

b. Si  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right) = 2,0 < \text{p}K_{A1}$$

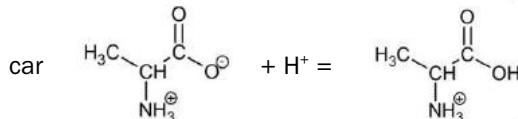
donc c'est  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  qui prédomine.

c. Si  $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

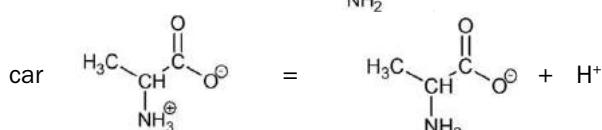
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e(c^0)^2}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} \text{ et } \text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{c}{c^0}\right) = 9,0 > \text{p}K_{A2}$$

donc c'est  $\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  qui prédomine.

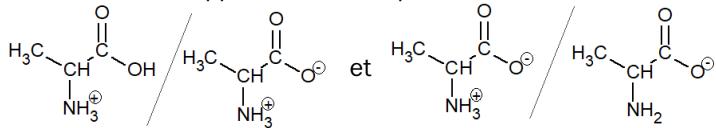
46 a. L'acide conjugué de lalanine est



Sa base conjuguée est

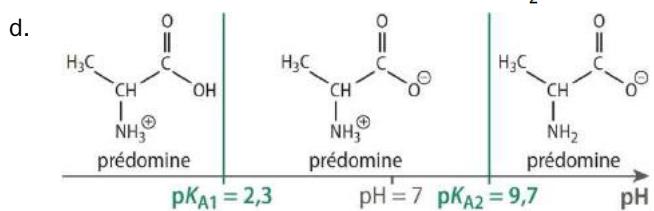
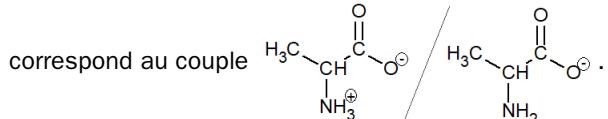
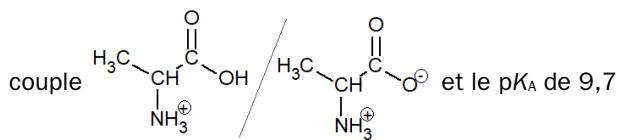


b. Le zwitterion appartient aux couples :



Une telle espèce qui se comporte comme un acide et une base de Brönsted est amphotère.

c. Plus le pK<sub>A</sub> est petit, plus la force de l'acide du couple est grande donc le pK<sub>A</sub> de 2,3 correspond au



Le zwitterion est donc bien la forme prédominante à pH = 7 (pK<sub>A1</sub> = 2,3 < pH < pK<sub>A2</sub> = 9,7).

Exercice 47 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

48 a. On a  $[\text{In}^-] + [\text{HIn}] = c$ , avec c la concentration totale en indicateur.

$$\text{Si } \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1}{10}, \text{ alors } 10[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$$

$$\text{donc } 11[\text{In}^-] = c \text{ et } [\text{In}^-] = \frac{c}{11} = 0,25 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

et  $[\text{HIn}] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ce qui est atteint à pH = 6,4.

$$\text{De même, si } \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10, \text{ alors } 10[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$$

$$\text{donc } 11[\text{HIn}] = c \text{ et } [\text{HIn}] = \frac{c}{11} = 0,25 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

et  $[\text{In}^-] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ce qui est atteint à pH = 7,9.

La zone de virage de l'indicateur est donc comprise entre pH = 6,4 et pH = 7,9.

b. À l'intersection des deux courbes, il y a autant de forme acide que de forme basique de l'indicateur : pH = 7,2.

Or  $\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}\right) = \text{p}K_A + \log(1) = \text{p}K_A$  lorsqu'il y a autant de forme acide que de forme basique donc  $\text{p}K_A = 7,2$ .

49 a.  $\text{H}_3\text{A}/\text{H}_2\text{A}^- \quad \text{H}_2\text{A}^-/\text{HA}^{2-} \quad \text{HA}^{2-}/\text{A}^{3-}$

Aux pH les plus bas, c'est donc la forme  $\text{H}_3\text{A}$  qui prédomine (courbe ①), puis c'est  $\text{H}_2\text{A}^-$  (courbe ②),  $\text{HA}^{2-}$  (courbe ③) et  $\text{A}^{3-}$  (courbe ④).

b. Une espèce possède un caractère amphotère si elle se comporte comme un acide et une base de Brönsted. C'est le cas de  $\text{H}_2\text{A}^-$  et  $\text{HA}^{2-}$ .

c. À l'intersection de deux courbes, il y a autant des deux formes.

Or, par exemple :

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}1} + \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) = \text{p}K_{\text{A}1} + \log(1) = \text{p}K_{\text{A}1}$$

Pour  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{p}K_{\text{A}1} = 2,1$ ; pour  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{p}K_{\text{A}2} = 7,2$  et pour  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{p}K_{\text{A}3} = 12,3$ .

d. Graphiquement, on détermine qu'une solution contient 90 % de la forme  $\text{HA}^{2-}$  à  $\text{pH} = 8,2$  et 11,4.

e. Une solution de  $\text{pH} = 3,0$  contient 90 % de  $\text{H}_2\text{A}^-$  et 10 % de  $\text{H}_3\text{A}$ , donc  $[\text{H}_2\text{A}^-] = 0,90c = 0,090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{H}_3\text{A}] = 0,10c = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

f. Dans le sérum de  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{HA}^{2-}$  prédomine ; dans l'urine de  $\text{pH}$  voisin de 6,0, c'est  $\text{H}_2\text{A}^-$  et dans des boissons au cola de  $\text{pH}$  proche de 2,5, c'est  $\text{H}_3\text{A}$ .

**50** Soit  $n$  la quantité de matière,  $m$  la masse et  $M$  la masse molaire de l'acide chloroacétique :

$$n = \frac{m}{M} = 0,10 \text{ mol}$$

Soit  $n'$  la quantité de matière,  $c'$  la concentration et  $V'$  le volume de la solution d'ions hydroxyde :

$$n' = c'V' = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

L'acide monochloroacétique réagit avec les ions hydroxyde suivant l'équation :



Par conséquent, si  $V$  est le volume de la solution, la concentration finale de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$  est :

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}} = \frac{n - n'}{V} = 0,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et la concentration finale de } \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^- \text{ est } [\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \frac{n'}{V} = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Or  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log\left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}}}\right)$

$$\text{pH} = -\log(K_{\text{A}}) + \log\left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}}}\right) = 2,0$$

donc le pH de la solution tampon ainsi préparée est bien celui annoncé par l'ANSM.

**51** 1. a. Pour que le pH de la solution soit égal au  $\text{p}K_{\text{A}}$  du couple, les concentrations en forme acide et en forme basique, et donc leurs quantités de matière doivent être égales :  $c_1V_1 = c_2V_2$

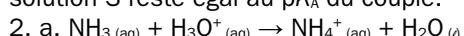
D'autre part, il faut que  $V_1 + V_2 = V$ .

On a donc :  $c_1V_1 = c_2(V - V_1)$

$$\text{soit } V_1 = \frac{c_2V}{c_1 + c_2} = 120 \text{ mL et } V_2 = 80 \text{ mL.}$$

b. Le pH de S doit peu varier par ajout modéré de bases ou d'acides, ou par dilution modérée.

c. Si les concentrations des formes acide et basique sont toutes deux divisées par 10, elles restent égales l'une à l'autre, si bien que le pH de la solution S reste égal au  $\text{p}K_{\text{A}}$  du couple.



Les nouvelles concentrations en  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4^+$  sont :

$$[\text{NH}_3] = \frac{c_1V_1 - n}{V} = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{c_2V_2 + n}{V} = 6,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Or  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}\right) = 9,22$ . Cet ajout n'a pas occasionné de variation notable de pH.

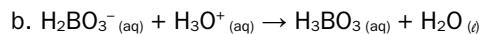
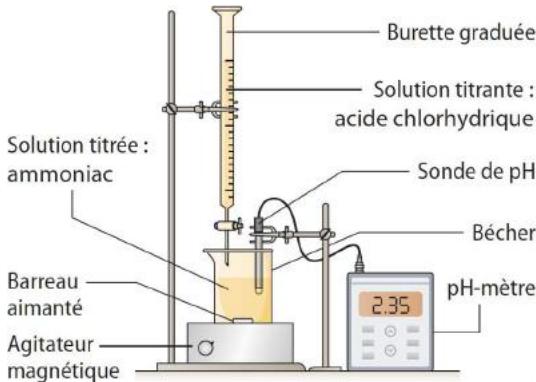
b. La concentration en ions oxonium de la solution qui aurait été obtenue en faisant cet ajout dans de l'eau est  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{n}{V} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le pH final aurait donc été  $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right) = 3,30$ .

Le pH aurait donc varié de  $3,30 - 7,00 = -3,70$ .

La solution S a donc bien réagi comme une solution tampon contrairement à de l'eau.

**52** a.



c. D'après la méthode de la dérivée, le volume  $V_E$  de solution d'acide chlorhydrique versée à l'équivalence est  $V_E = 20,0 \text{ mL}$ .

À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ce qui correspond ici, d'après les nombres stœchiométriques de l'équation à des quantités de matière égales, soit  $cV_E = c_1V_1$

$$\text{donc } c_1 = \frac{cV_E}{V_1} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

d. Pour un titrage colorimétrique, l'indicateur choisi doit avoir sa zone de virage qui inclut le pH à l'équivalence, donc ici, le rouge de méthyle dont la zone de virage est comprise entre  $\text{pH} = 4,8$  et 6,0 peut être utilisé.

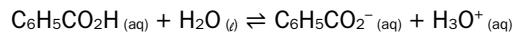
e. Les concentrations des formes acide et basique du couple à la demi-équivalence sont égales : il reste la moitié de la forme basique qui n'a pas encore été consommée et on a formé autant de forme acide que d'ions oxonium consommés, ce qui correspond donc à la moitié de la quantité de base à titrer.

Par conséquent, le pH de la solution à la demi-équivalence est égal au  $\text{p}K_{\text{A}}$  du couple de l'ammoniac : pour  $V = 10,0 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 9,2 = \text{p}K_{\text{A}}$ .

**53** 1. Soit  $V = 1,00 \text{ L}$  le volume de solution saturée.

$$c = \frac{m}{MV} = 2,80 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. a. Un acide faible est un acide qui ne réagit pas totalement avec l'eau.



b. La constante d'acidité  $K_A$  est la constante d'équilibre associée à la réaction précédente.

$$K_A = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} c^0} \text{ et } K_A = 10^{-\text{p}K_{\text{A}}} = 6,5 \times 10^{-5}$$

3. a.

		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^{\text{-}}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$			
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$	...de $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	...de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^{\text{-}}_{(\text{aq})}$	...de $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
0	...apportée à l'état initial	cV	solvant	0	0
$x_f$	...présente à l'état final	$cV - x_f$	solvant	$0 + x_f$	$0 + x_f$
$x_{\max}$	...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$cV - x_{\max} = 0$	solvant	$0 + x_{\max} = cV$	$0 + x_{\max} = cV$

$$cV - x_{\max} = 0 \text{ donc } x_{\max} = cV = 5,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{b. } [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} = \frac{cV - x_f}{V} = c - \frac{x_f}{V}$$

c. On injecte les relations précédentes dans

$$\text{l'expression du } K_A \text{ (cf 2b)} : K_A = \frac{x_f^2}{(cV - x_f)c^0V}$$

d. L'équation du second degré vérifiée par  $x_f$  est donc :  $x_f^2 + K_A c^0 V x_f - K_{\text{AC}} c^0 V^2 = 0$

On ne retient pour  $x_f$  que la valeur positive :

$$x_f = \frac{-K_A c^0 V + \sqrt{(K_A c^0 V)^2 + 4 K_{\text{AC}} c^0 V^2}}{2} = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

e. Le système chimique contient donc finalement  $x_f = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$  d'ions oxonium et benzoate, ainsi que  $cV - x_f = 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$  d'acide benzoïque.

Son pH final est tel que  $\text{pH} = -\log\left(\frac{x_f}{Vc^0}\right) = 2,9$ .

f.  $\tau_f$  est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal :  $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = 4,6 \%$ . La réaction de l'acide benzoïque avec l'eau est donc très limitée.

4. a. D'après la loi de Kohlrausch, la solution d'acide benzoïque contenant des ions benzoate et oxonium :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} + \lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-} \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}$$

$$\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-}) \times \frac{x_f}{V} \text{ d'après 3b. Donc } \sigma = a \frac{x_f}{V}.$$

$$\text{b. D'après 3c, } K_A = \frac{x_f^2}{(cV - x_f)c^0V}$$

$$\text{donc } K_A = \frac{\left(\frac{\sigma V}{a}\right)^2}{\left(cV - \frac{\sigma V}{a}\right)c^0V} = \frac{\left(\frac{\sigma}{a}\right)^2}{\left(c - \frac{\sigma}{a}\right)c^0} = \frac{\sigma^2}{a^2 c c^0 - a \sigma c^0}$$

$$K_A = \frac{\frac{\sigma^2}{c}}{a^2 c^0 - \frac{\sigma}{c}} \quad \text{soit } \frac{\sigma^2}{c} = -K_A a c^0 + K_A a^2 c^0$$

Le coefficient directeur de la droite est donc égal à  $-K_A a c^0$ , tandis que son ordonnée à l'origine est  $K_A a^2 c^0$ .

On a donc :

$$a = -\frac{K_A a^2 c^0}{-K_A a c^0} = \frac{5,81 \times 10^{-8}}{1,52 \times 10^{-6}} = 38,2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{et } K_A = \frac{1,52 \times 10^{-6}}{38,2 \times 10^{-3}} = 3,98 \times 10^{-5}.$$

À 25 °C,  $K_A = 10^{-pK_A} = 6,46 \times 10^{-5}$  donc la constante d'acidité augmente avec la température.

$$54 \text{ 1. a. } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = 4 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e(c^0)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-pK_e}(c^0)^2}{c^0 10^{-\text{pH}}} = c^0 10^{-pK_e + \text{pH}}$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Par conséquent,  $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} > [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$  : le sang est basique.

$$\text{b. } \text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) \text{ donc } \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_A} = 40$$

Soit  $P_A$  le pourcentage de la forme acide et  $P_B$  celui de la forme basique :

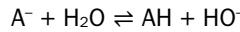
$$P_A = \frac{[\text{AH}]_{\text{éq}}}{[\text{A}^-]_{\text{éq}} + [\text{AH}]_{\text{éq}}} = \frac{1}{\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} + 1} = 2 \%$$

$$P_B = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{A}^-]_{\text{éq}} + [\text{AH}]_{\text{éq}}} = \frac{\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}}{\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} + 1} = 98 \%$$

La forme basique est donc prédominante dans le sang.

c. Si le pH des urines diminue, le rapport  $\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$  diminue également, ce qui veut dire que le pourcentage de forme acide augmente au détriment de celui de la forme basique. Or l'acide urique est beaucoup moins soluble que sa forme basique donc, si sa quantité augmente, des calculs risquent de se former.

2. a. Une base faible donne une réaction limitée avec l'eau.



$$\text{b. } K = \frac{\left(\frac{[\text{AH}]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1 \times \left(\frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1}{\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1 \times 1} = \frac{[\text{AH}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times c^0} = 1,5 \times 10^{-8}$$

$$55 \text{ 1. a. } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = 8 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

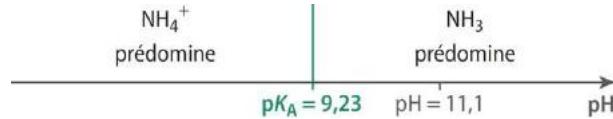
$$\text{et } [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e(c^0)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-pK_e}(c^0)^2}{c^0 10^{-\text{pH}}} = c^0 10^{-pK_e + \text{pH}}$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Par conséquent,  $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} > [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$  et la solution est basique.

b.  $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$  est la base conjuguée de  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$ . En effet,  $\text{NH}_3_{(\text{aq})} + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$  donc le couple est  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ .

c. À pH = 11,1 > pK\_A, l'espèce prédominante est  $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ .



$$2. \text{ a. } \text{NH}_3_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$$

$$K = \frac{\left(\frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1 \times 1}{\left(\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1 \times \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \times c^0}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{1}{K_A}$$

$$K = 10^{pK_A} = 1,6 \times 10^9$$

Cette constante étant très grande, la réaction peut être considérée comme totale.

b.  $V_A = 6,0 \text{ mL} < V_{AE} = 10,4 \text{ mL}$  : avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titrant,  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ .

	$\text{NH}_3 \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)} \rightarrow \text{NH}_4^+ \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O} \text{(l)}$				
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{NH}_3 \text{(aq)}$	...de $\text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$	...de $\text{NH}_4^+ \text{(aq)}$	
0	...apportée à l'état initial	$cV_B$	$c_A V_A$	0	solvant
$x_f$	...présente à l'état final	$cV_B - x_f$	$c_A V_A - x_f$	$0 + x_f$	solvant
$x_{\max}$	...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$cV_B - x_{\max}$ $= 0$	$c_A V_A - x_{\max}$ $= c_A V_A$	$0 + x_{\max}$ $= c_A V_A$	solvant

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = \frac{c_A V_A - x_f}{V_A + V}$$

Donc  $x_f = c_A V_A - c^0 10^{-\text{pH}}(V_A + V) = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$   
et  $x_{\max} = c_A V_A = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Par conséquent,  $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = 1,0$  : la réaction est totale.

3. a. Grâce au simulateur, on retrouve  $V_{AE} = 18,7 \text{ mL}$ . Avant l'équivalence, le BBT est bleu, tandis qu'après l'équivalence, il est jaune : l'équivalence est repérée par le virage au vert du BBT.

b. Si on suppose que le choix d'indicateur était justifié, on peut dire que le pH à l'équivalence est compris entre 6,0 et 7,6. En effet, un indicateur est adapté à un titrage acido-basique si le pH à l'équivalence est inclus dans la zone de virage de l'indicateur.

c. À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ce qui correspond ici à des quantités de matière égales puisque leurs nombres stœchiométriques sont égaux :

$$cV_B = c_A V_{AE} \text{ donc } c = \frac{c_A V_{AE}}{V_B} = 9,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_0 = 100c = 9,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d. Si  $V$  est le volume de la solution commerciale :

$$p_{\text{exp}} = \frac{c_0 V M}{\rho_0 V} = \frac{c_0 M}{\rho_0} = 17,4 \%$$

$$\text{e. } \frac{|p_{\text{exp}} - p_{\text{réf}}|}{u(p)} = \frac{0,6}{0,5} = 1,2$$

La valeur  $p_{\text{exp}}$  est conforme à la valeur de référence.

56 1. a. Le pH d'une solution tampon doit peu varier par ajout modéré de bases ou d'acides, ou par dilution modérée.

b. La variation de pH occasionnée par l'ajout de solutions d'hydroxyde de sodium de volumes  $V$  compris entre 3 et 8 mL est de 1 et de 0,8 pour des volumes entre 11 et 15 mL.

c. Les solutions obtenues lors du mélange des solutions d'acide éthanoïque avec des solutions d'hydroxyde de sodium de volumes compris entre 3 et 8 mL constituent des solutions tampons car leur pH ne varie quasiment pas par ajout de base (cf question précédente) et ne varie pas par dilution (les courbes obtenues pour différentes concentrations sont confondues).

Pour des volumes compris entre 11 et 15 mL, on parle de pseudo-tampons car le pH de ces solutions ne varie que très peu par ajout de base mais est sensible à la dilution (les courbes obtenues pour différentes concentrations ne sont pas confondues).

2. a. Pour  $V = 6,0 \text{ mL}$  d'une solution d'hydroxyde de sodium à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on lit (courbe rouge) que  $\text{pH} = 5,0$ .

$$\text{b. } \text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) \text{ donc } \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}$$

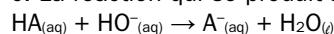
Or  $c = [\text{HA}]_{\text{éq}} + [\text{A}^-]_{\text{éq}}$

$$\text{donc } c = [\text{HA}]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) = [\text{HA}]_{\text{éq}}(1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_A})$$

$$\text{donc } [\text{HA}]_{\text{éq}} = \frac{c}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}} = 3,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et}$$

$$[\text{A}^-]_{\text{éq}} = [\text{AH}]_{\text{éq}} 10^{\text{pH}-\text{p}K_A} = \frac{c 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_A}} = 6,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c. La réaction qui se produit a pour équation :



Soit  $[\text{HA}]'$  et  $[\text{A}^-]'$  les nouvelles concentrations des espèces :

$$[\text{HA}]'_{\text{éq}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{éq}} V - n}{V} = [\text{HA}]_{\text{éq}} - \frac{n}{V} = 2,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{A}^-]'_{\text{éq}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} V + n}{V} = [\text{A}^-]_{\text{éq}} + \frac{n}{V} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le nouveau pH est donc :

$$\text{pH}' = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]'}{[\text{HA}]'}\right) = 5,15$$

Le pH a donc varié de 0,15.

d. Si on avait ajouté cette quantité d'hydroxyde de sodium au même volume d'eau pure, la concentration des ions hydroxyde en solution aurait été :

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{n}{V} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc celle des ions oxonium aurait été égale à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e(c^0)^2}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et le pH de la solution aurait été égal à :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right) = 12,00$$

La variation de pH aurait donc été égale à :

$12,00 - 7,00 = 5,00$  ce qui est largement supérieur à la variation de 0,15 obtenue avec la solution tampon.

e. Soit  $[\text{HA}]''$  et  $[\text{A}^-]''$  les nouvelles concentrations des espèces :

$$[\text{HA}]''_{\text{éq}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{éq}} V + n'}{V} = [\text{HA}]_{\text{éq}} + \frac{n'}{V} = 4,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{A}^-]''_{\text{éq}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} V - n'}{V} = [\text{A}^-]_{\text{éq}} + \frac{n'}{V} = 6,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le nouveau pH est donc :

$$\text{pH}'' = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]''}{[\text{HA}]''}\right) = 4,86$$

Le pH a donc varié en valeur absolue de 0,10.

Si on avait ajouté cette quantité d'acide chlorhydrique au même volume d'eau pure, la concentration des ions oxonium en solution aurait été :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{n'}{V} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et le pH de la solution aurait été égal à :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right) = 2,00$$

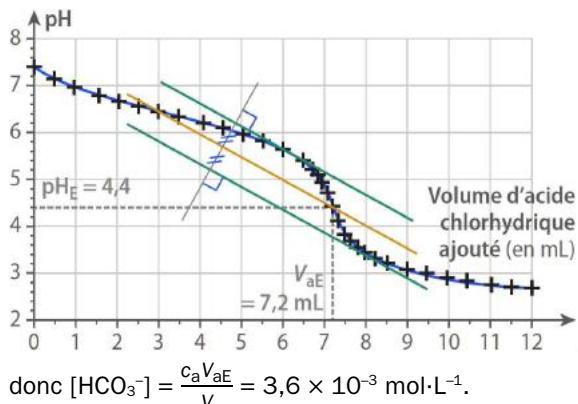
La variation de pH aurait donc été égale en valeur absolue à  $7,00 - 2,00 = 5,00$ , ce qui est largement supérieur à la variation de 0,10 obtenue avec la solution tampon.

Exercice 57 corrigé à l'adresse [hatier-clic.fr/pct230b](http://hatier-clic.fr/pct230b)

- 58** 1.1. À l'intersection de deux courbes du diagramme de distribution, les concentrations des espèces conjuguées représentées sont égales, si bien que le pH est alors égal au  $pK_A$  du couple. Par conséquent, à l'intersection des courbes représentant les pourcentages de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{HCO}_3^-$ , la valeur du pH est égale à  $pK_{A1}$  :  $pK_{A1} = 6,4$ . De même, à l'intersection des courbes représentant les pourcentages de  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , on lit  $pK_{A2} = 10,3$ .
- 1.2.
- | $\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}$<br>prédomine | $\text{HCO}_3^- \text{ (aq)}$<br>prédomine | $\text{CO}_3^{2-} \text{ (aq)}$<br>prédomine |
|---|--|--|
| $pK_{A1} = 6,4$                                   | $pK_{A2} = 10,3$                           | pH   |

1.3. Le pH d'une eau vaut 7,4. Lorsqu'on y introduit du dioxyde de carbone, celui-forme, en se dissolvant,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Cet acide réagit avec l'eau suivant l'équation :  $\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$  Il y a donc formation d'ions oxonium : le pH diminue. À pH = 7,4 ( $pK_{A1} = 6,4 < \text{pH} < pK_{A2} = 10,3$ ), sa forme prédominante est donc  $\text{HCO}_3^-$ .

- 2.1.  $\text{HCO}_3^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O}$   
 2.2. À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ce qui correspond ici à des quantités de matière égales puisque leurs nombres stœchiométriques sont égaux :  $[\text{HCO}_3^-]V = c_a V_{aE}$  si  $V_{aE}$  est le volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence.  
 Ce volume est déterminé graphiquement par la méthode des tangentes :



$$\text{donc } [\text{HCO}_3^-] = \frac{c_a V_{aE}}{V} = 3,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$2.3. \text{ pH} = pK_{A1} + \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}\right) \text{ donc :}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-] \times 10^{(pK_{A1}-\text{pH})} = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$2.4. C_m = [\text{H}_2\text{CO}_3]M = 22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 2.5. À pH = 7,4 et  $C_m = 22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , les conditions pour les plantes et les poissons sont optimales d'après le tableau fourni. En effet, à ce pH, les concentrations en masse optimales sont comprises entre 11 et 23 mg·L<sup>-1</sup>.

**59** 1.1. Un acide de Brönsted est une espèce susceptible de céder un ion hydrogène H<sup>+</sup>. L'acide citrique est qualifié de « triacide » car il est susceptible de libérer successivement trois ions hydrogène.

1.2. Si l'acide citrique est noté H<sub>3</sub>A, les couples de l'acide citrique peuvent être notés H<sub>3</sub>A/H<sub>2</sub>A<sup>-</sup> (**d/a**) ; H<sub>2</sub>A<sup>-</sup>/HA<sup>2-</sup> (**a/c**) ; HA<sup>2-</sup>/A<sup>3-</sup> (**c/b**). Aux pH les plus acides, c'est l'acide citrique **d** qui prédomine, puis sa base conjuguée **a**, etc.

La courbe **①** correspond donc à la forme **d**, la courbe **②** à la forme **a**, la courbe **③** à la forme **c** et la courbe **④** à la forme **b**.

1.3. À pH = 3,2, les courbes **①** et **②** se coupent, ce qui signifie que les concentrations des formes représentées, **d** et **a**, sont identiques. Par conséquent, le pH est alors égal au  $pK_A$  de ce couple :  $pK_{A1} = 3,2$ .

1.4. À pH = 2,5, le diagramme de distribution montre que seules les formes **d** et **a** sont présentes en quantité non négligeable. Il y a alors 80 % de la forme **d** et 20 % de la forme **a**.

Soit  $c$  la concentration en acide citrique apporté :

$$c = [\text{H}_3\text{A}]_{\text{éq}} + [\text{H}_2\text{A}^-]_{\text{éq}}$$

$$\text{pH} = pK_{A1} + \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{A}]_{\text{éq}}}\right) \text{ donc } \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{A}]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH}-pK_{A1}}$$

$$\text{donc } c = [\text{H}_3\text{A}]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{A}]_{\text{éq}}}\right) = [\text{H}_3\text{A}]_{\text{éq}}(1 + 10^{\text{pH}-pK_{A1}})$$

$$\text{donc } [\text{H}_3\text{A}]_{\text{éq}} = \frac{c}{1 + 10^{\text{pH}-pK_{A1}}} = 13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et}$$

$$[\text{H}_2\text{A}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{A}]_{\text{éq}} 10^{\text{pH}-pK_{A1}} = \frac{c 10^{\text{pH}-pK_{A1}}}{1 + 10^{\text{pH}-pK_{A1}}} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2.1. D'après la méthode de la dérivée,  $V_E = 16,4 \text{ mL}$  pour un pH de 8,4.

2.2. L'indicateur coloré que l'on pourrait utiliser pour réaliser ce titrage doit avoir sa zone de virage qui inclut le pH à l'équivalence. Il pourrait donc s'agir de la phénolphthaleine. L'équivalence serait donc détectée par le virage au rose pâle de la solution, initialement incolore.

2.3. Calculons la quantité de matière  $n_a$  d'acide citrique de la solution titrée. À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions

stœchiométriques, ce qui correspond ici à  $\frac{n_a}{1} = \frac{cV_E}{3}$  si  $n_a$  est la quantité de matière d'acide citrique titré.

$$\text{Cela correspond à une masse } m_1 = n_a M_1 = \frac{cV_E M_1}{3}$$

si l'acide citrique est anhydre et  $m_2 = n_a M_2 = \frac{cV_E M_2}{3}$  si il est hydraté.

$m_1 = 0,051 \text{ g}$  et  $m_2 = 0,056 \text{ g}$ . Comme  $m_2 > m_1$ , ce n'est pas possible que l'acide citrique soit hydraté.

Pour estimer la pureté de l'acide citrique, on calcule le pourcentage massique de l'acide citrique dans le détartrant, soit le quotient de la masse d'acide citrique anhydre  $m_1$  sur la masse de détartrant  $m$  :  $\frac{m_1}{m} = 96 \%$ .

Le détartrant est de l'acide tartrique quasiment pur.